

На правах рукописи



Гагарин Александр Николаевич

**Влияние агрегатного состояния воды  
(пар – жидкость) на набухание сшитых  
гидрофильных полимеров**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в лаборатории растворов и массопереноса кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, вед. научн. сотр.  
**Ферапонтов Николай Борисович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
**Дёмин Александр Александрович**  
Институт Высокмолекулярных Соединений (ИВС) РАН

кандидат технических наук  
**Школьников Владимир Иосифович**  
Объединенный Институт Высоких Температур (ОИВТ) РАН

Ведущая организация: **Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)**

Защита состоится «7» октября 2011 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д. 501.001.90 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр.3, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова и по адресу <http://chemgran.ru/o-nas/gagarin-a-n/>

Автореферат разослан «7» сентября 2011 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, с.н.с.  Бобылева М.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Гидрофильные гели сшитых полимеров – это одна из наиболее активно развивающихся областей в современной науке и технологии. Такие полимеры широко используют в различных технологических процессах в качестве ионообменных материалов (иониты), сорбентов и мембран. Область приложения гелей постоянно расширяется. Особенно интенсивно растет их применение в медицине, в фармакологии и косметологии, при решении экологических проблем. Перспективным выглядит направление, связанное с использованием гелей полимеров в качестве среды для получения и стабилизации нанокристаллов.

Имеющиеся в литературе данные о строении и термодинамических свойствах гелей гидрофильных полимеров разрознены, а иногда и противоречивы. Это касается как экспериментальных данных, так и теоретических представлений о строении гелей. Полимерные гели механически непрочны и чувствительны к внешним воздействиям. При изменении внешних условий состав и свойства гелей заметно изменяются. Поэтому количество методов, пригодных для их изучения, невелико, а объем информации, получаемой этими методами, ограничен.

В тоже время, для гелей полиэлектролитов известны и обнаруживаются все новые явления, требующие развития как теоретических представлений, так и новых методов их исследования. Одной из таких проблем является эффект различного набухания полимеров в воде и насыщенном водяном паре (эффект Шрёдера), не имеющий до сих пор общепринятого объяснения.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-03-32297) и Федеральной целевой научно-технической программы (грант 2006-РИ-112.0/001/0052).

**Цель работы.** Экспериментально проверить обоснованность современных модельных представлений о строении набухшего в воде полимерного геля, в том числе «гетерогенной модели» [1], для чего провести систематическое экспериментальное исследование процессов десорбции воды и набухания для гидрофильных полимеров различного строения и химического состава. Проверить достаточность этих моделей для объяснения эффекта Шрёдера.

Для достижения указанной цели в работе были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Адаптировать аппаратуру и методики проведения экспериментов в методе динамической десорбционной порометрии (ДДП) и обработки их результатов для изучения процессов десорбции воды из гидрофильных полимеров.

2. Разработать методику совместного исследования процессов десорбции и набухания в системах гидрофильный полимер – вода методами ДДП и оптической волюметрии (ОВМ) в изотермических условиях.

3. Изучить влияние природы полимерной цепи, типа и количества сшивающего агента, а также природы полярных групп на содержание и свойства воды в гидрофильных полимерах при равновесии с жидкой водой и ее паром.

**Научная новизна.** Впервые совместно методами ОВМ [2] и ДДП [3] исследованы 26 систем «сшитый гидрофильный полимер – вода». Для полимеров разной природы методом ОВМ измерена степень их набухания в воде и определено количество воды в объеме геля. Методом ДДП получены подробные изотермы десорбции воды в системах сшитый гидрофильный полимер – вода в интервале относительных давлений пара  $p/p_0$  1,0—0,05. Достижение равновесия при динамической десорбции подтверждено совпадением изотерм десорбции воды с изопиестическими изотермами сорбции, найденными в литературе. Экспериментом ДДП доказано, что вода, дополнительно поглощенная гидрофильным полимером за счет эффекта Шредера, испаряется с постоянной скоростью, соответствующей давлению насыщенного водяного пара. Показано, что экспериментальные данные по сорбции воды из пара и жидкости могут быть объяснены в рамках так наз. «гетерогенной модели» [1] строения набухшего в воде гидрофильного полимера. Изучено влияние свойств гидрофильного полимера (состав, степень сшивки, строение полярных групп) на величину эффекта Шредера.

**Практическая значимость.** Показано, что метод ДДП позволяет получать равновесные изотермы сорбции воды гидрофильными полимерами. Получено 26 изотерм сорбции воды для промышленно выпускаемых и опытных образцов ионитов и гидрофильных полимеров. По полученным изотермам рассчитаны энергии Гиббса сорбции воды в системах вода – сшитый гидрофильный полимер.

Полученная в работе информация о сорбционно/десорбционных свойствах, количестве сорбированной воды и фазовом составе полимерных гелей может быть использована при расчете параметров процессов ионного обмена и подборе полимеров при создании реакторов для выращивания нанокристаллов с заданными свойствами.

**Публикация и апробация работы.** Материалы диссертации были доложены и обсуждены на международных, всероссийских и региональных конференциях, конгрессах и симпозиумах, а именно: The XIV-th International Symposium on Physical – chemical Methods of the Mixtures Separation "ARS SEPARATORIA '99" (Poland, Gniew, 1999); Междунар. конф. "Мембранные и сорбционные процессы" (Сочи, 2000 г.); Научная сессия МИФИ (Москва, 2000 г.); Региональная конф. "Проблемы химии и химической технологии" (Воронеж, 2000 г.); VIII Всеросс. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (Москва, 2001 г.); XIV Междунар. конф. по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002 г.); VIII Юбилейная научн. конф. «Герасимовские чтения» (Москва, 2003 г.); Ion exchange technology for today and tomorrow "IEX2004" (UK, Cambridge, 2004); XV Междунар. конф. по химической термодинамике (Москва, 2005 г.); I—IV Всеросс. конф. "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" "ФАГРАН" (Воронеж, 2002, 2004, 2006, 2008 гг.); Всеросс. конф. «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2004, 2006 гг.); Российская конф. – школа с междунар. участием «Ионный перенос в органических и

неорганических мембранах» (Туапсе, 2006, 2007 гг.); XII Междунар. конф. "Физико-химические основы ионообменных процессов (Воронеж, 2010 г.)".

По теме диссертации опубликованы 27 работ, в том числе 12 статей и 15 тезисов докладов.

**На защиту выносятся:** Адаптация метода динамической десорбционной порометрии [3] для исследования свойств воды в гелях гидрофильных полимеров.

Результаты экспериментального исследования 26 систем вода – гидрофильный полимер методами ДДП и ОВМ.

Результаты экспериментальной проверки применимости «гетерогенной модели» [1] для описания сорбции воды гелями гидрофильных полимеров.

Эмпирический способ определения активности воды в системах вода – гидрофильный полимер с разной степенью сшивки по данным для систем мономер-вода.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений; содержит 180 страниц, включая 48 рисунков и 25 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 206 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные защищаемые положения.

Материал **первой главы** представляет собой обзор литературных данных о строении и свойствах основных типов сшитых гидрофильных полимеров и краткий обзор методов исследования гидрофильных полимеров в набухшем состоянии. В **первой ее части** рассмотрены основные типы полиэлектролитов и дан краткий обзор методов и особенностей их синтеза. В **второй части** приведены имеющиеся в литературе данные о взаимодействии сшитых гидрофильных полимеров с водой. Дан обзор основных модельных представлений о строении и свойствах систем сшитый гидрофильный полимер – вода. **Третья часть первой главы** посвящена обзору методов, позволяющих изучать набухшие полимеры, их возможностям и ограничениям.

**Во второй главе** приведен список и характеристика образцов полимеров, исследованных в работе, описаны методы изучения свойств воды в гелях гидрофильных полимеров и способы обработки полученных результатов. Приведены результаты исследования влияния агрегатного состояния воды и давления водяного пара на количество и свойства воды в полимерных гелях. Все эксперименты проводили в изобарно-изотермических условиях при атмосферном давлении и 298К.

Таблица 1 Список исследованных объектов.

Марка полимера	Тип матрицы	Степень сшивки, %	Полярные группы	Ионная форма
КУ-2x4	Стирол-дивинилбензол	4	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$
КУ-2x8	Стирол-дивинилбензол	8	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$
КУ-2x12	Стирол-дивинилбензол	12	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+$
КРС-5п	Стирол-дивинилбензол	5	$-\text{SO}_3^-$	$\text{Li}^+$
КРС-12п	Стирол-дивинилбензол	12	$-\text{SO}_3^-$	$\text{Li}^+$
КРС-20п	Стирол-дивинилбензол	20	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{Li}^+$
PPC-100	Стирол-дивинилбензол	6–8	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+$
АРА-4п	Стирол-дивинилбензол	4	$-\text{N}(\text{CH}_3)^+$	$\text{Cl}^-$
АВ-17x8	Стирол-дивинилбензол	8	$-\text{N}(\text{CH}_3)^+$	$\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-$
Dowex 1x16	Стирол-дивинилбензол	16	$-\text{N}(\text{CH}_3)^+$	$\text{Cl}^-$
КБ-4	Полиметакрилат-дивинилбензол	6,5	$-\text{COO}^-$	$\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
ФФС 1,6/0,8	Фенолформальдегидная смола	–	$-\text{OH}$	$\text{H}^+$
MN500	Сверхсшитый полистирол	–	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+$
Линейный ПВС	Поливиниловый спирт	–	$-\text{OH}$	–
ПВС-10*	Поливиниловый спирт –эпихлоргидрин	23**	$-\text{OH}$	–
ПВС-20*	Поливиниловый спирт –эпихлоргидрин	36**	$-\text{OH}$	–
ПААм-3р*	Полиакриламид	3**	$-\text{CONH}_2$	–
ПААм-3*	Полиакриламид	3**	$-\text{CONH}_2$	–
ПААм-6*	Полиакриламид	6**	$-\text{CONH}_2$	–

\* – синтезированные нами экспериментальные полимеры.

\*\* – содержание сшивающего агента в реакционной смеси в мольных %, в прочих случаях – в массовых %.

**Метод оптической волюмометрии** [2] применен для определения размеров гранул полимеров.

Установка для проведения измерений состоит из ячейки, микроскопа и цифровой фотокамеры, соединенной с персональным компьютером (ПК). Объем гранулы вычисляли по размерам её изображения, полученного фотокамерой, с помощью оригинального программного обеспечения. Для измерений использовали гранулы сферической формы.

Методика измерений состояла в следующем: сухую гранулу помещали в измерительную ячейку прибора, измеряли размеры и вычисляли ее объем  $V_d$ . Затем заливали в ячейку воду и, после установления равновесия, вновь измеряли объем уже набухшей гранулы  $V_s$ .

Объем воды внутри набухшего полимера  $V_w$  находили по разности:

$$V_w = V_s - V_d \quad (1)$$

Концентрацию воды в полимере, набухшем в воде,  $n_w^\Sigma$  (моль  $H_2O$ /г-экв обменных групп) рассчитывали по уравнению (2):

$$n_w^\Sigma = \frac{V_w}{V_m V_d e_v} \quad (2)$$

где:  $e_v$  – концентрация полярных групп в сухом полимере (мг-экв/мл),  $V_m$  – парциальный объем воды ( $cm^3$ /моль).

**Метод динамической десорбционной порометрии** [3] был применен для получения изотерм десорбции воды из набухших полимеров.

Для проведения эксперимента навеску исследуемого полимера помещали в ячейку с небольшим отверстием в верхней части и заливали водой. Геометрия ячейки и размер отверстия подобраны так, что скорость диффузии водяного пара через отверстие меньше скорости испарения воды из образца. В результате давление пара в ячейке близко к равновесному, а скорость его диффузии из ячейки зависит только от равновесного давления водяного пара над образцом. Отвод пара с поверхности ячейки проводили потоком сухого азота. В результате эксперимента получали зависимость массы образца от времени. Контроль за условиями проведения процесса и обработка результатов были полностью компьютеризированы.

Обработку результатов эксперимента полученных в методе ДДП, начинали с построения зависимости массы воды в образце от времени [рис. 1, кривая  $m(t)$ ] и ее численного дифференцирования, т.е. расчета скорости испарения воды из ячейки [рис. 1, кривая  $w(t)$ ]. По изменению значений скорости испарения воды эксперимент делят на три этапа (см. рис. 1):

I. Начальный участок – восстановление температурного равновесия в термостате, нарушенного в начале эксперимента.

II. Средний участок – испарение несорбированной образцом воды. Так как в ячейку загружается заведомый избыток воды, то пока эта вода не испарится, скорость сушки остается постоянной и максимальной ( $w_0$ ).

III. Конечный участок – участок, на котором скорость испарения монотонно убывает во времени. Точка на границе участков II и III является точкой начала падения скорости (ТНПС), а соответствующая ей по времени точка на кривой  $m(t)$  определяет массу воды сорбированной образцом и её концентрацию  $n_w^{ДДП}$ .

Относительное давление водяного пара над образцом в ячейке определяли по уравнению (3) [3]:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{w}{w_0} \quad (3)$$

где:  $p_0$  – парциальное давление насыщенного водяного пара при 298 К;  $p$  – текущее парциальное давление водяного пара;  $w_0$  – скорость испарения чистой воды;  $w$  – текущая скорость испарения воды.

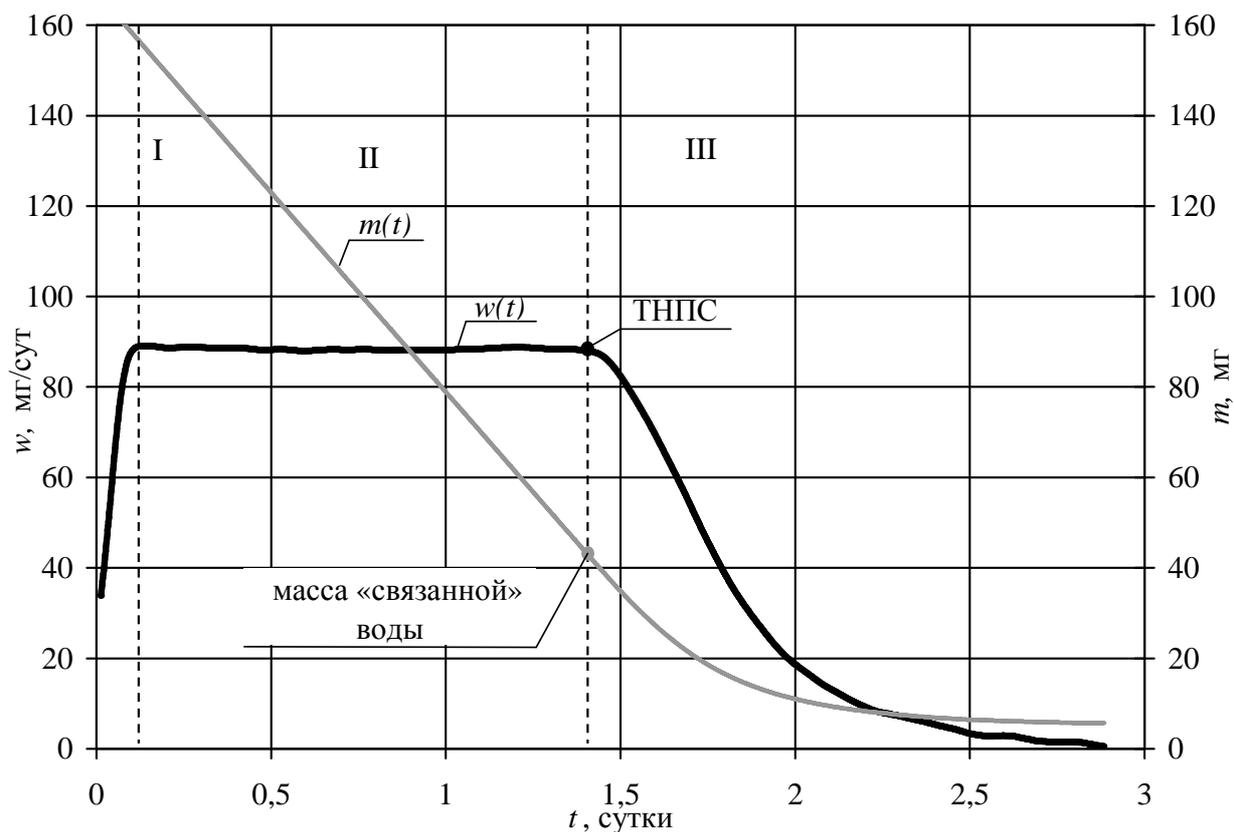


Рис. 1. Зависимость массы и скорости испарения воды от времени.

Сопоставляя относительное давление пара с текущей массой образца, и с учетом его удельной емкости, строили изотерму десорбции воды. Пример одной из таких изотерм приведен на рис. 2.

Изначально метод ДДП был разработан его автором [3] для анализа пористости твердых тел. Для применения его к анализу взаимодействия воды с набухающими гидрофильными полимерами в аппаратное оформление метода, методик проведения эксперимента и обработку экспериментальных данных был внесен ряд изменений для повышения точности результатов:

1. Для поддержания постоянной температуры во время эксперимента был разработан специальный воздушный термостат, управляемый ЭВМ, поддерживающий температуру 298 К с точностью  $\pm 0,032$  К (1/32 К).
2. Подобраны параметры измерительных ячеек, допускающие применение навесок в 0,2-0,5 г сухого образца, обеспечивающих квазиравновесный режим сушки образца, и длительность эксперимента не более 18-20 суток.
3. Разработана методика обработки экспериментальных результатов, включающая в себя эффективные методы сглаживания данных, автоматическое определение стадий эксперимента по формализованным критериям и оценку погрешностей.

Определенную сложность в обработке результатов представляет то, что кривая  $w(t)$ , получаемая простым дифференцированием экспериментальной зависимости  $m(t)$ , сильно зашумлена. Это мешает точному определению значений  $w_0$  и положения ТНПС, критически важных для расчета изотерм.

Поэтому на всех этапах обработки данных потерь старались избегать, для повышения эффективности примененных методов математической статистики.

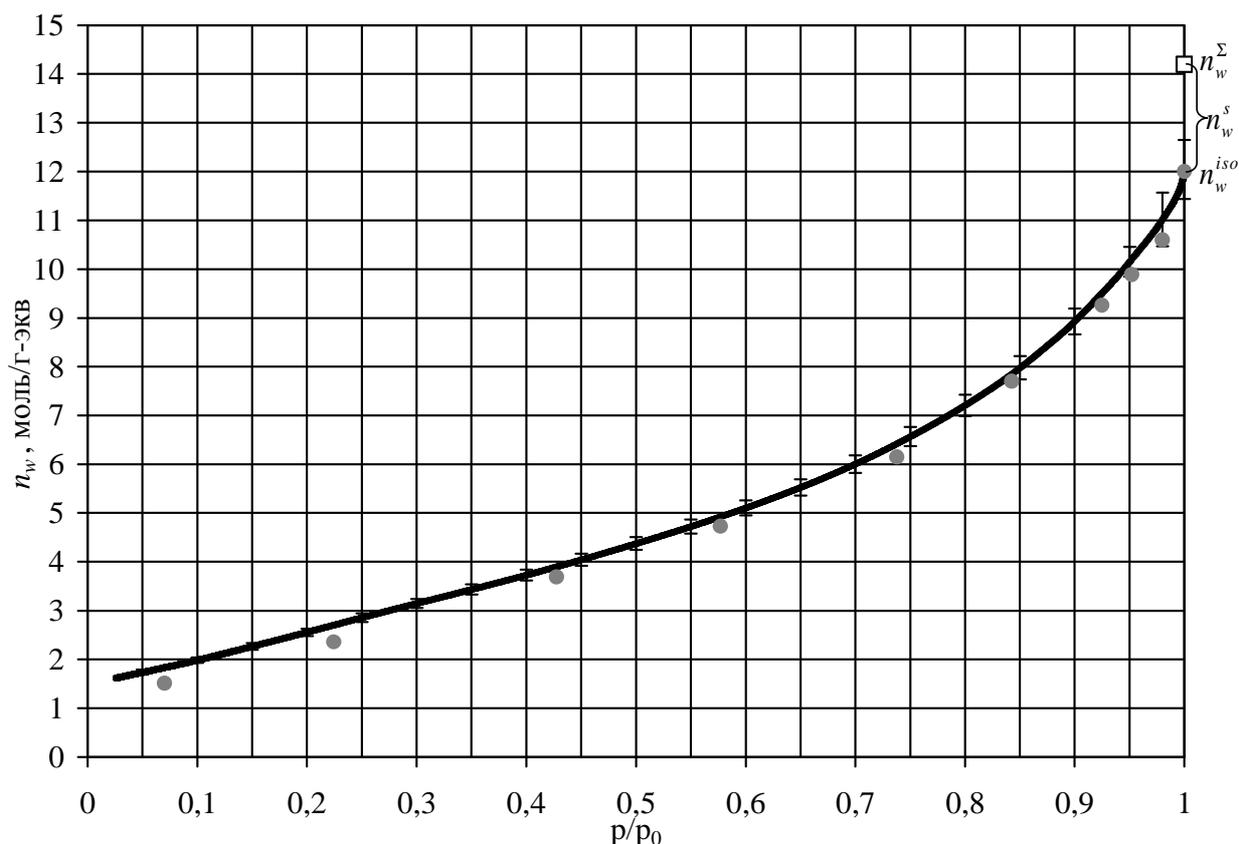


Рис. 2. Изотерма сорбции воды для сульфокатионита с 8% ДВБ в  $H^+$ -форме (●) и изотерма десорбции воды (—); точкой (□) показано количество воды в полимере, определенное методом ОВМ.

Несмотря на то, что при испарении из ячейки чистой воды, разброс мгновенных значений скорости эффузии достигает  $\pm 20\%$ , доверительный интервал для скорости эффузии при этом  $\leq \pm 0,4\%$  при доверительной вероятности  $\alpha=0,99$ . Для подавления шумов и сглаживания кривой  $m(t)$  применили метод «непараметрического сглаживания» путем определения взвешенных средних значений массы в каждой точке ( $m'_i$ ) по «ядру Гаусса» :

$$m'_i = \frac{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) m_j}{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right)}, \text{ где } K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{(t_i - t_j)^2}{2 \cdot b^2 \cdot 0.37^2}\right)}{\sqrt{2\pi} \cdot 0.37}, \quad (4)$$

где  $n$  – число точек в массиве данных,  $t$  и  $m$  – массивы точек абсцисс («время») и ординат («масса»),  $b$  – «ширина окна» сглаживания по  $t$  (70-100 точек).

Примененная нами методика обработки результатов и метод сглаживания данных позволили добиться погрешности определения  $w_0 \leq \pm 0,5\%$  при  $\alpha=0,99$  и отклонениях сглаженной зависимости  $m(t)$  от экспериментальной  $\leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$  (соответствует погрешности весов). Понятие точки начала падения скорости (ТНПС) формализовано как «последний замер в эксперименте, для которого

$w \geq w_0$ ». Определение ее положения автоматизировано. Погрешность положения ТНПС зависит в каждом случае от погрешности  $w_0$  и крутизны кривой  $w(t)$ , контролируется для каждого опыта и приводит к погрешности определения максимального влагосодержания полимера в среднем  $\leq 5\%$ .

#### Определение константы распределения воды в гелях полимеров.

Анализ изотерм сорбции-десорбции, полученных указанными выше методами, проводился в рамках эмпирической модели набухшего полимера, предложенной в работе [1].

В модели вводится параметр  $K_w$ , «константа распределения воды», связывающая между собой активность воды во внешней фазе ( $a_w$ ) с активностью воды, сорбированной полимером, т.е., в терминах модели, находящейся в фазе полимерного раствора (ПР) –  $\bar{a}_w$ .

$$K_w = \bar{a}_w / a_w \quad (5)$$

Авторы модели [1] принимают, что активности воды в ПР и в растворе его мономерного аналога с такой же концентрацией полярных групп равны. Таким образом, для расчета изотерм сорбции воды из пара в рамках модели [1] нужно знать зависимость активности воды от состава в мономерном аналоге ПР и рассчитать параметр  $K_w$ . В работе предложен новый метод расчета констант распределения воды.

Из анализа справочных данных о зависимости активности воды от концентрации в растворах низкомолекулярных соединений (НМС) следует, что зависимость  $n_w = f(a_w)$  (где  $n_w$  – концентрация воды в растворе, моль/г-экв. полярных групп) имеет S-образную форму и носит достаточно общий характер. Аппроксимировать такие зависимости можно уравнением вида:

$$n_w = \alpha \cdot (a_w)^\beta \cdot \left[ \operatorname{tg} \left( a_w \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^\gamma, \quad (6)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – некоторые коэффициенты, подбираемые эмпирическим путем на основании справочных данных о свойствах раствора мономера.

Аппроксимационное уравнение (6) достаточно хорошо описывает зависимости активности воды от концентрации растворов таких НМС, как этанол, этилбензолсульфокислота и ее соли, хлорид тетраметиламмония, являющихся мономерными аналогами исследованных в работе полимеров. Значения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для некоторых НМС приведены в таблице 1.

Таблица 2. Значения коэффициентов в уравнении (6) для водных растворов некоторых мономерных аналогов полимеров.

Электролит Коэффициент	EtPhSO <sub>3</sub> H	EtPhSO <sub>3</sub> Li	EtPhSO <sub>3</sub> K	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
$\alpha$	2,47	1,49	0,37	2,32	3,33
$\beta$	-0,51	-1,15	-1,51	-0,88	8,51
$\gamma$	0,90	1,15	1,50	1,02	0,51

Изотерму сорбции воды полимером и зависимость активности воды от концентрации раствора соответствующего мономера можно аппроксимировать единым уравнением, учтя в нем влияние полимерной цепи. Для этого в (6) в

качестве дополнительного коэффициента вводится константа распределения воды, а набор коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  применяется тот же, что и для аналогичного НМС:

$$n_w = \alpha(K_w \cdot a_w)^\beta \left[ \operatorname{tg} \left( K_w \cdot a_w \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^\gamma \quad (7)$$

Варьируя значения  $K_w$  в (7), добивались наилучшего совпадения кривой  $n_w = f(a_w)$  с экспериментальной изотермой сорбции воды и, таким образом, определяли величину  $K_w$  для конкретного полимера. Далее в тексте этот метод определения  $K_w$  будет обозначен как «методика 1». Погрешность определения  $K_w$  этим методом составляет  $\pm 0,01$ .

Константу распределения воды  $K_w$  можно вычислить и иначе, не используя зависимость  $a_w = f(c)$  для мономера, сравнив изотермы сорбции воды одним и тем же полимером с разной степенью сшивки. В работе [4] показано, что для ионитов, отличных только степенью сшивки, зависимость  $K_w$  от содержания сшивающего агента ( $\varphi$ ) можно описать уравнением (8):

$$K_w(\varphi) = k \cdot \varphi + 1, \quad (8)$$

где  $k$  – коэффициент, определяемый экспериментально для каждого типа ионитов. Тогда определить  $K_w$  для ионитов, для которых неизвестны зависимости  $a_w = f(c)$  соответствующих мономерных аналогов, можно, если есть, хотя бы две, изотермы сорбции воды для полимеров, различающихся только содержанием сшивающего агента.

Пусть имеются две изотермы сорбции воды  $A$  и  $B$  для сшитого полимера со сшивками  $a\%$  и  $b\%$  соответственно, причем  $a < b$ . В таком случае  $K_w^A > K_w^B$ . Так как обе эти изотермы связаны зависимостью активности воды от концентрации в растворе мономерного аналога через  $K_w$ , то существует такая  $\tilde{K}_w^B > K_w^B$ , что  $n_w^A(a_w) = n_w^B(\tilde{K}_w^B \cdot a_w)$ , то есть изотермы  $A$  и  $B$  совпадут. Если построить зависимость  $\tilde{K}_w^B(\varphi)$ , то мы получим прямую следующего вида:

$$\tilde{K}_w^B(\varphi) = k_1 \cdot \varphi + k_2 \quad (9)$$

Функции (8) и (9) параллельны, то есть  $k_1 = k$ , а  $k_2 \neq 1$  и, подставив коэффициент  $k_1$  в уравнение (8), можно рассчитать  $K_w^A$  и  $K_w^B$ . Очевидно, что, используя больше двух изотерм для полимеров с различными степенями сшивки, точность определения  $k$  можно повысить.

Этот метод определения  $K_w$  далее в тексте будет обозначен как «методика 2». Его погрешность больше, чем первого, но не превышает  $\pm 0,02$ .

**В главе третьей** представлены результаты и их обсуждение.

Методами ОВМ и ДДП исследовано влияние природы полимерной цепи, полярной группы, а также количества и природы сшивающего агента на свойства воды в гелях следующих полимеров: полистирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ); полиметакрилата, сшитого ДВБ; полиакриламида, сшитого N,N'-метилбисакриламидом и поливинилового спирта, линейного и сшитого эпихлоргидрином.

В работе показано, что все изотермы десорбции воды, полученные методом ДДП, совпадают с изотермами сорбции, полученными изопиестическим

методом для этих же полимеров. Следовательно, результаты, полученные методом ДДП, отражают равновесные состояния системы полимер – пар.

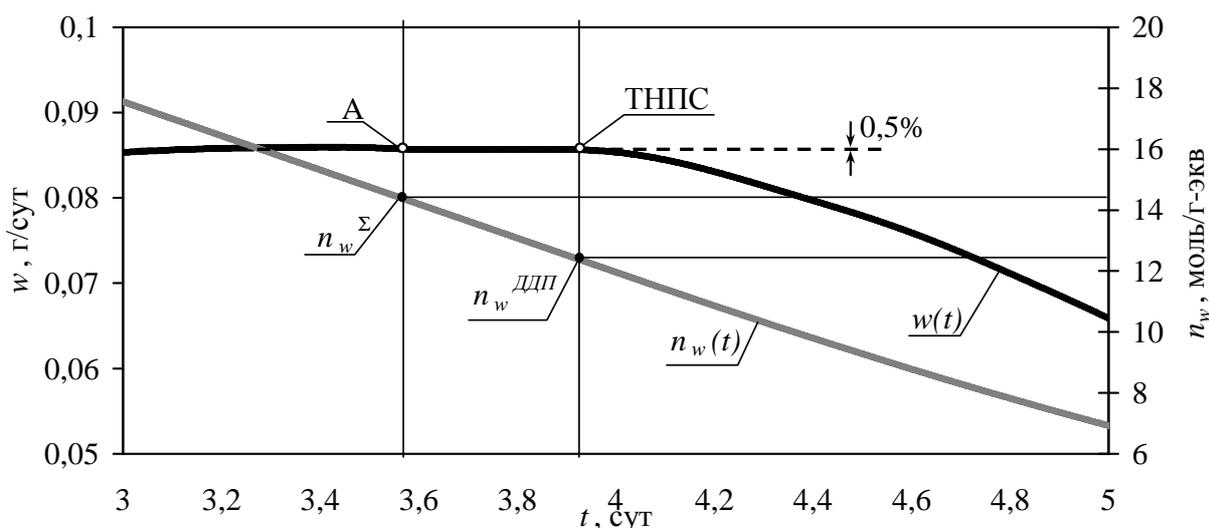


Рис. 3. Изменение количества воды в ячейке,  $n_w(t)$ , и скорости сушки,  $w(t)$ , в эксперименте для КУ-2x8 в  $H^+$ -форме (фрагмент).

Методом ОВМ установлено, что количество воды во всех исследованных полимерах, набухших в воде, заметно больше количества воды в тех же полимерах, находящихся в атмосфере водяного пара. Сравнение влагосодержания, определенного методами ДДП, ОВМ и изопиестическим (табл. 3), показывает, что все исследованные полимеры в жидкой воде поглощают на 25%—75% больше влаги, чем в насыщенном водяном паре. Методом ДДП показано, что избыток воды, поглощенной при контакте с жидкой водой, испаряется из полимера при тех же условиях (с той же скоростью!), что и вода, находящаяся снаружи (рис. 3). То есть в набухшем в воде полимере часть объема занимает вода, не отличимая по своим свойствам (в нашем эксперименте) от внешней воды.

Таблица 3. Удельное влагосодержание в гидрофильных полимерах, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП, моль /г-экв.

Ионит	$n_w^\Sigma$	$n_w^{iso}$	$n_w^{ДДП}$	$n_w^s$	$n_w^s$ , в % от $n_w^\Sigma$
КУ-2x8 $H^+$	14,2±0,7	12,0±1,0	12,2±0,4	2±1	25
АВ-17x8 $Cl^-$	22,1±1,6	9,0±1,0	11,8±0,4	10,3±2,0	46
КБ-4 $K^+$	≥15±1,0	11,0±1,0	12,0±0,4	≥3±1,4	≥20
ПААм-3	23,5±1,2	—	12,5±0,5	11,0±1,7	48
Сшитый ПВС	40±3,0	11,3±1,0	13,1±0,4	29±4	72

Дополнительная сорбция полимерами растворителя из жидкости (эффект Шредера) в рамках формальной термодинамики обычно объясняется исчезновением (уменьшением) поверхностной энергии при прямом контакте полимера с жидкостью. Однако, это положение достаточно только для качественного объяснения наблюдаемого эффекта, количественное описание

требует определения модели строения набухшего полимера и, как следствие – механизма сорбции воды

Современные модели строения гелей делятся на две группы. Модели первой группы полагают, что вся вода в набухшем геле сорбируется одним типом сорбционных центров и составляет единый объем. При этом активность воды в полимере понижена за счет химического (гидратационного) взаимодействия с полярными группами. Различные оценки (в том числе и наши) показывают, что количественное согласование такой модели с наблюдаемым набуханием в воде возможно при эффективной кривизне поверхности на границе раздела фаз 5—30 нм. Поэтому, современные модели, следующие принципу «единого раствора», предполагают сложную, например капиллярную, структуру полимера [5], обеспечивающую существование в гелях менисков соответствующего размера.

Модели второй группы предполагают существование в полимере двух видов сорбционных центров, более и менее гидрофильных. Сорбция воды из пара происходит только в более гидрофильную область, а при сорбции из жидкости задействуется и менее гидрофильная. Вода, сорбированная менее гидрофильными областями, где очень мало полярных групп, имеет термодинамическую активность, близкую к единице и на состояние воды в ранее заполненной гидрофильной области не влияет [1, 6]. Для этих моделей кривизна поверхности не является существенным ограничением.

Отметим, что модели обоих типов недостаточно ясно сформулированы на микроуровне. Отсутствует конкретное описание атрибутов моделей: капилляров, гидрофильной и гидрофобной областей и т.п. Эти атрибуты не фиксируются экспериментально, что вызывает затруднения и порождает критику.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, служат аргументом в пользу моделей второго типа. Условно назовем их «гетерогенными». При десорбции воды, сорбированной за счет эффекта Шредера, мы не наблюдали изменений скорости десорбции (рис. 3), т.е. химический потенциал практически не зависел от концентрации воды в полимере («внешней» воды при этом в системе не было!). Изменения химического потенциала начинались только тогда, когда система переходила к десорбции воды, захваченной из пара. Это трудно объяснить, если считать, что вода, сорбированная из жидкости и пара, содержится в *одной фазе*. Напротив, для «гетерогенных» моделей вода в слабогидрофильной области мало отлична от воды снаружи и условия их испарения практически идентичны.

Поскольку для анализа экспериментов мы использовали гетерогенную модель [1], то для обозначения разных типов воды в гелях мы использовали терминологию, принятую в этой модели. Так «связанной» мы называли воду, поглощаемую полимером из пара, а «свободной» – воду, входящую в полимер только при погружении его в жидкость.

Количество «свободной» воды в полимерах ( $n_w^s$ ) мы определяли экспериментально, как разность между влагосодержанием полимера, набухшего в воде, определенным по методу ОВМ ( $n_w^\Sigma$ ), и влагосодержанием

полимера, набухшего в насыщенном паре, определенным по изопиестическому методу ( $n_w^{iso}$ ) или ДДП ( $n_w^{ДДП}$ ).

На следующем этапе было исследовано влияние природы полярных групп на взаимодействие воды с гелями сшитых полимеров. Оно было прослежено на сульфокатионитах типа КУ-2 и анионитах типа АВ-17в различных ионных формах.

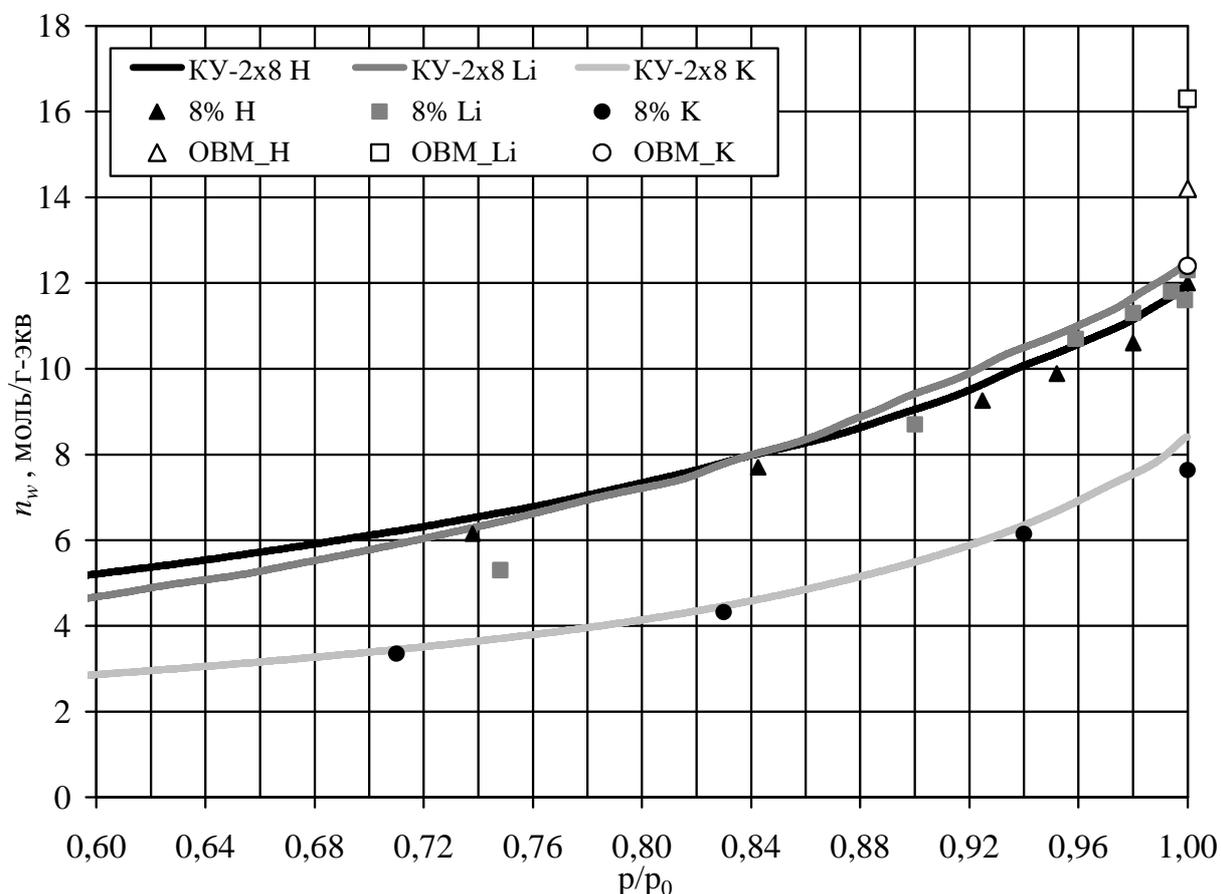


Рис. 4. Изотермы десорбции (линии) и сорбции (точки) воды для сульфокатионита КУ-2x8 в  $H^+$ -,  $Li^+$ -,  $K^+$ -форме и количества воды в ионите в  $H^+$ -,  $Li^+$ - и  $K^+$ -форме по методу ОВМ (пустые точки).

Таблица 4. Удельное влагосодержание в ионитах в разных ионных формах, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП, моль /Г-ЭКВ

Ионит	$n_w^\Sigma$	$n_w^{iso}$	$n_w^{ДДП}$	$n_w^S$	$n_w^S$ , % от $n_w^\Sigma$
КУ-2x8 $H^+$	14,2±1,0	12,0±1,0	12,2±0,4	2,0±2,0	15
КУ-2x8 $Li^+$	16,3±1,2	12,0±1,0	12,5±0,6	3,8±2,0	23
КУ-2x8 $K^+$	12,4±1,0	7,5±1,0	8,4±0,5	4,0±1,5	32
АВ-17x8 $Cl^-$	22,1±1,6	9,0±1,0	11,8±0,4	10,3±2,0	46
АВ-17x8 $NO_3^-$	22,9±1,6	6,6±1,0	9,5±0,5	13,4±2,0	59
АВ-17x8 $OH^-$	18,0±1,6	—	18,0±0,5	0,0±2,0	0

Показано (табл. 4), что количество «связанной» воды зависит от вида полярной группы и ее ионной формы. Количество же «свободной» воды в образце зависит только от вида полярной группы (типа полимера), в то время,

как влияние ионной формы не превышает погрешностей определения  $n_w^S$ . Исключение составляет случай с  $\text{OH}^-$ -формой АВ-17х8.

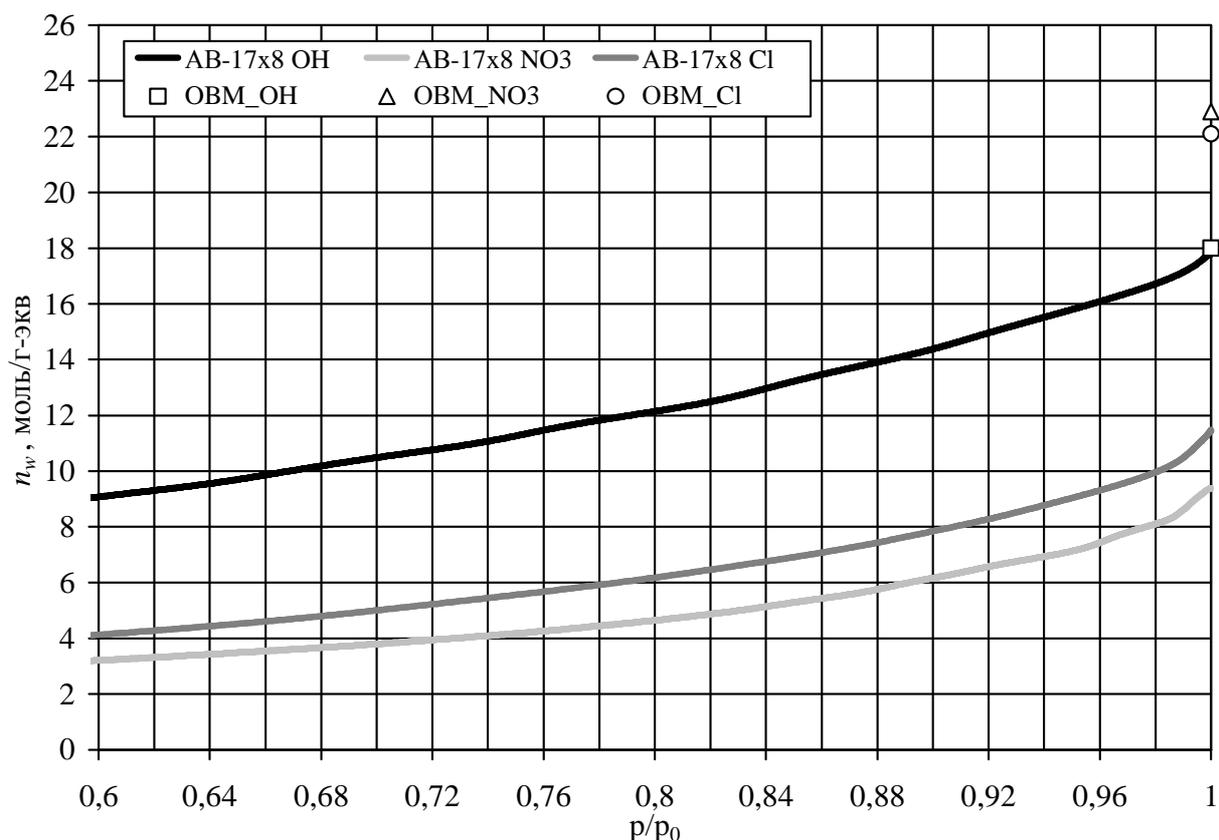


Рис. 5. Изотермы десорбции воды из анионита АВ-17х8 в  $\text{OH}^-$ -,  $\text{Cl}^-$ - и  $\text{NO}_3^-$ - форме и количество воды в них же, определенное по методу ОВМ (пустые точки).

Как следует из таблицы 4, для анионита содержание «свободной» воды в геле в 3—4 раза выше, чем для сульфокатионитов. Вместе с тем, во всех трех ионных формах ионит АВ-17х8 в воде набухает примерно до одной и той же величины:  $20 \pm 2$  моль/г-экв (табл. 4). Это может объяснить низкое значение  $n_w^S$  АВ-17х8 в  $\text{OH}^-$ -форме, поскольку можно предположить, что «связанная» вода занимает практически весь объем полностью расплавленного полимерного каркаса и для «свободной» воды не остается места.

В табл. 5 приведены значения констант распределения воды  $K_w$  для катионитов и анионитов с одинаковой степенью сшивки, но в разных ионных формах. Из этих данных видно, что константа распределения воды зависит от природы фиксированной группы полимера.  $K_w$  для катионита и анионита сильно различаются, но при этом ионная форма на  $K_w$  не влияет. Этот результат ожидаем, так как константа распределения, связывающая активности компонента в контактирующих фазах, по определению не должна зависеть от их состава (т.е. и от ионной формы полимера тоже). Таким образом, природа полярных групп и их ионная форма определяют количество «связанной» воды, сорбция которой описывается соответствующими изотермами сорбции.

Таблица 5. Влияние природы полярной группы и противоиона на количество воды в фазе раствора полимера и константу распределения воды.

Иониты	Полярная группа	$K_w$	$n_w^{ДДП}$
КУ-2х8	-SO <sub>3</sub> H	0,90±0,01	15,5±1,0
	-SO <sub>3</sub> Li	0,91±0,01	12,5±0,6
	-SO <sub>3</sub> K	0,92±0,01	8,4±0,5
АВ-17х8	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ОН	0,85±0,01	18,9±1,0
	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	0,85±0,01	11,3±0,4
	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	0,85±0,01	9,5±0,4
КБ-4	-COONa	0,92±0,01	12,0±0,4
	-COOK	0,92±0,01	12,0±0,4

В работе также было изучено влияние количества и природы сшивающего агента на количества и свойства воды в геле. Из данных, приведенных в таблицах 6 и 8, видно, что с увеличением содержания ДВБ в полимерах уменьшается как общее количество воды в геле  $n_w^\Sigma$ , так и количество «связанной» воды  $n_w^{iso}$ . Вместе с тем, количество «свободной» воды в геле можно считать практически постоянным (значения  $n_w^s$  для всех образцов укладываются в диапазоне ~3±2моль/г-экв).

Таблица 6. Удельное влагосодержание в сульфокатионитах в Н<sup>+</sup>-форме, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП, в зависимости от содержания ДВБ в ионите, моль /г-экв.

Ионит	% ДВБ	$n_w^\Sigma$	$n_w^{iso}$	$n_w^{ДДП}$	$n_w^s$
КУ-2х4	4	29,1±2,0	28,0±2,0	33,0±3,0	1±4
КУ-2х8	8	14,2±0,7	12,0±1,0	12,2±0,4	2±1
РРС-100	8	15,7±0,7	13,0±1,0	12,5±0,4	3±1
Dowex 50х8	8	14,8±1,0	12,0±1,0	11,8±0,4	3±2
КУ-2х12	12	≥13,8	10,7±1,0	10,2±0,3	3±2
КРС-20п	20	≥8,5	7,2±1,0	7,4±0,2	1,3±1,5

Как уже говорилось выше, для всех изученных образцов изотермы сорбции и десорбции воды совпадают. То есть, несмотря на изменение степени сшивки, «свободная» вода на изотермах десорбции не проявляется, что, в свою очередь, означает, что изменение степени сшивки полимера не влияет на свойства «свободной» воды. Напротив, количество и, соответственно, активность сорбированной воды существенно меняются при изменении степени сшивки. Об этом также можно судить по рис. 6.

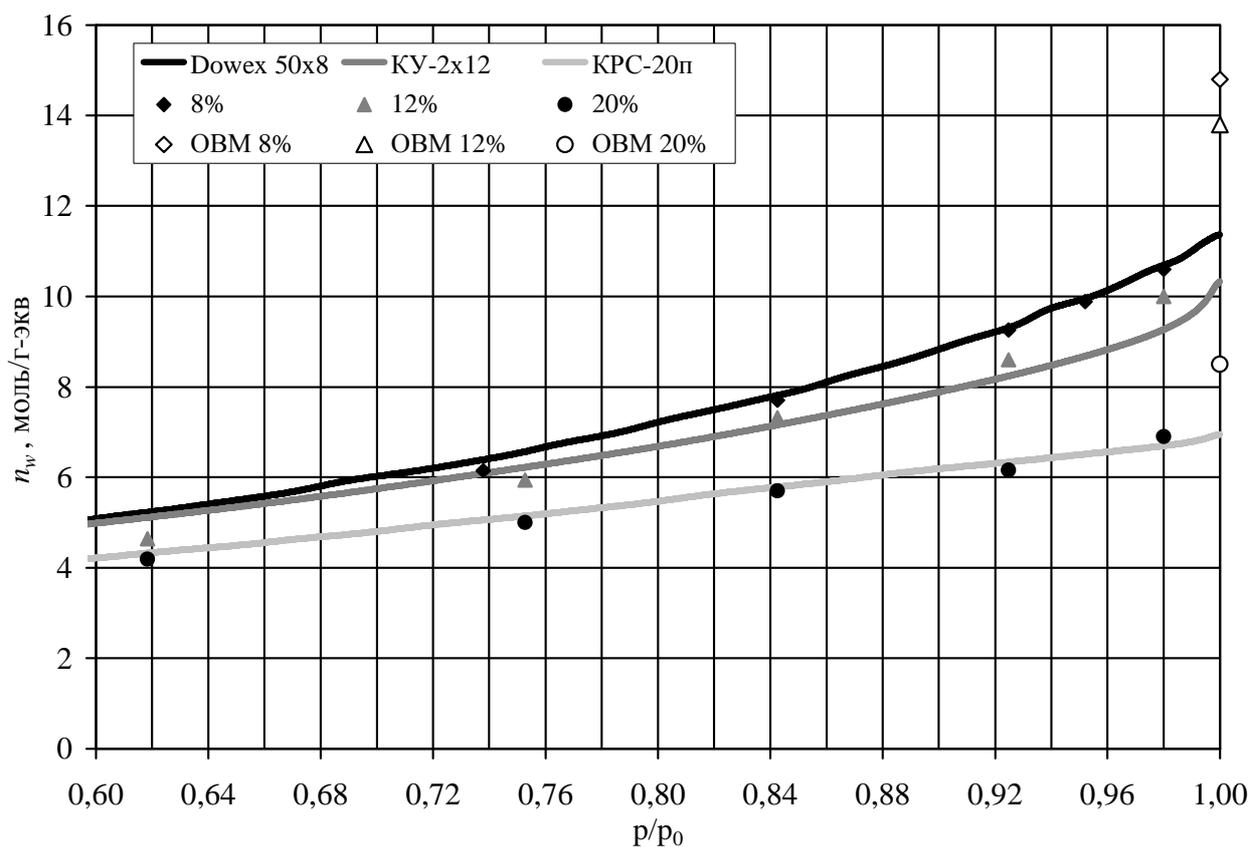


Рис. 6. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линии) для сульфокатионитов в  $H^+$ -форме с 8%, 12% и 20% ДВБ.

Таблица 7. Значения константы распределения воды для сульфокатионитов в  $H^+$ -форме, рассчитанные разными способами.

Ионит	Константы распределения воды $K_w$		
	из [7].	Методика 1	Методика 2
КУ-2x4	$0,95 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,02$
КУ-2x8	$0,91 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,02$
PPC-100	$0,91 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,02$
Dowex 50x8	$0,91 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,02$
КУ-2x12	$0,87 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,02$
КРС-20	$0,78 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$

Зависимости, аналогичные получаемым для сульфокатионитов, прослеживаются и для анионитов. Кроме того, отмечено, что содержание «свободной» воды в анионитах заметно выше, чем в катионитах с аналогичной сшивкой (таблица 8). Это может быть следствием того, что при синтезе анионитов полярные группы прививаются только к стирольным фрагментам сетки и не привиты к дивинилбензольным. В результате плотность полярных фрагментов в сетке заметно меньше. Другой причиной может быть различие в условиях получения катионитов и анионитов.

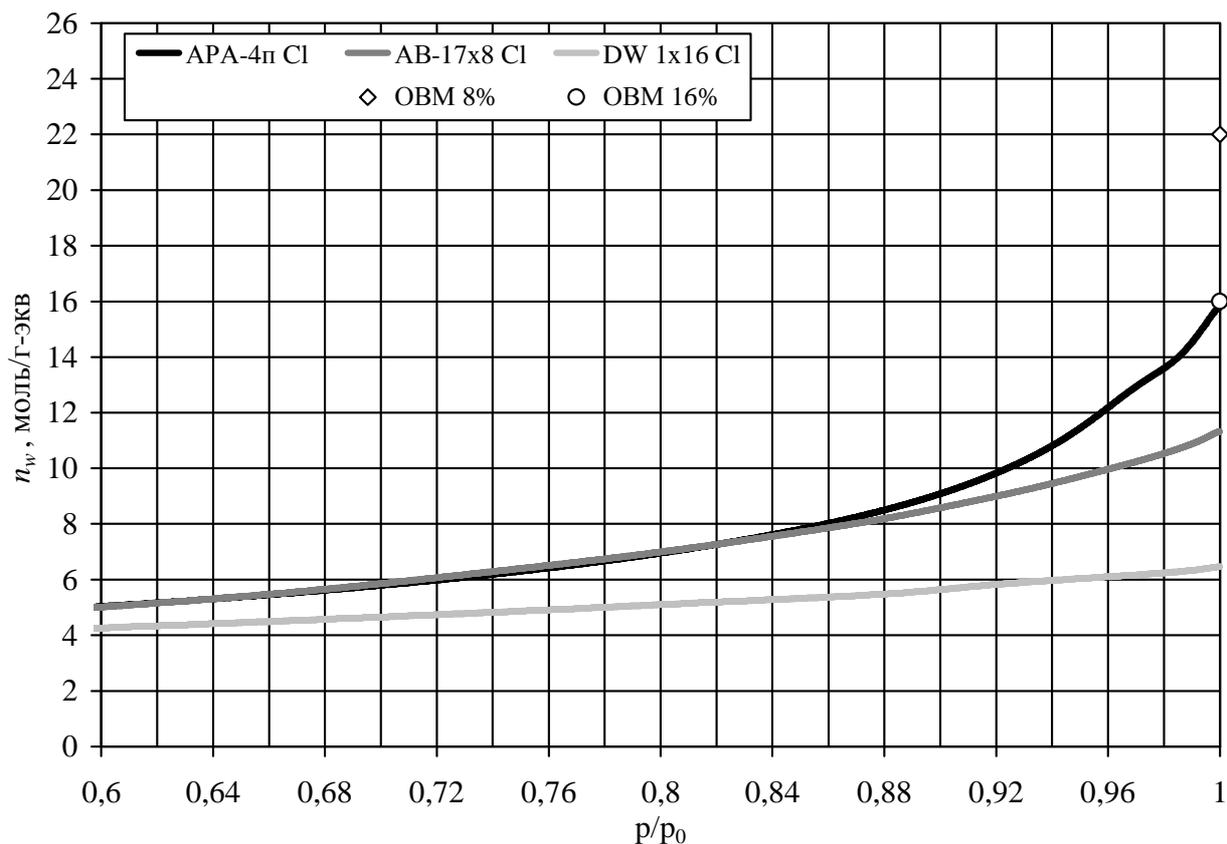


Рис. 7. Изотермы десорбции воды из анионитов АРА-4п, АВ-17х8 и Dowex 1х16 в Cl<sup>-</sup> форме.

Таблица 8. Удельное влагосодержание в гелях сильноосновных ионитов, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП, моль /Г-экв.

Ионит	$n_w^\Sigma$	$n_w^{iso}$	$n_w^{ДДП}$	$n_w^s$	$n_w^s$ , в % от $n_w^\Sigma$
АРА-4п Cl <sup>-</sup>	—	15,0±1,0	15,8±0,5	—	—
АВ-17х8 Cl <sup>-</sup>	21,5±1,6	9,0±1,0	11,3±0,4	10,2±2,0	46
DW-1х16 Cl <sup>-</sup>	16,0±1,0	—	6,4±0,3	9,6±1,5	62

Таблица 9. Значения константы распределения воды для анионитов в Cl<sup>-</sup> форме

Ионит	Константы распределения воды $K_w$		
	из [7].	Методика 1	Методика 2
АРА-4п Cl <sup>-</sup>	0,90±0,01	0,89±0,01	0,92±0,02
АВ-17х8 Cl <sup>-</sup>	0,82±0,01	0,85±0,01	0,89±0,02
DW-1х16 Cl <sup>-</sup>	—	0,67±0,01	0,70±0,02

Интересные и несколько неожиданные результаты были получены при изучении влияния сшивки на сорбцию воды образцами сшитого полиакриламида со сшивками: 3 моль. % (ПААм-3, ПААм-3р) и 6 моль. % (ПААм-6) и поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином со сшивкой 22 моль. % (ПВС-10) и 36 моль. % (ПВС-20).

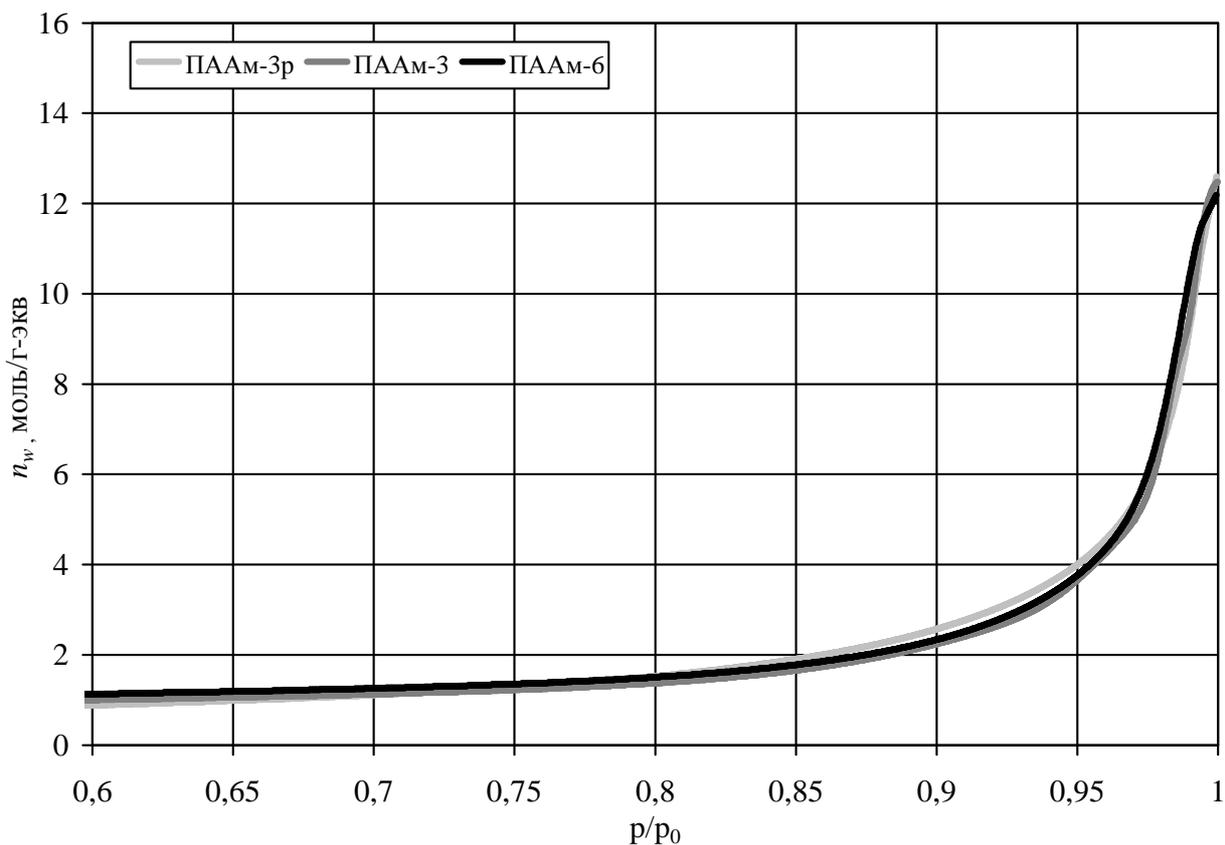


Рис. 8. Изотермы десорбции воды для полиакриламидов с различными сшивками: ПААМ-6, ПААМ-3 и ПААМ-3р.

На рис. 8 видно, что образцы ПААМ-6, ПААМ-3 и ПААМ-3р имеют совпадающие изотермы десорбции воды. Таким образом, для исследованных образцов ПААМ не прослеживаются зависимости удельной сорбции воды от количества сшивающего агента в полимере. Аналогичная картина наблюдается и для образцов ПВС, причем для последнего полученные изотермы совпадают с изотермой десорбции для несшитого ПВС. Такое поведение отличается от ярко выраженной зависимости количества сорбированной воды от сшивки для полимеров, сшитых ДВБ. Его можно объяснить тем, что длина сшивки в ПВС и ПААМ больше, чем характерное расстояние между полярными группами вдоль цепи. Вследствие этого сшивка практически не создает дополнительного ограничения на их «концентрацию».

Также из таблицы 10 видно, что для данных образцов ПААМ и ПВС, как и для других исследованных полимеров, характерно различие между количеством воды, сорбированной из насыщенного пара и проникшей в полимер при контакте с водой. Из этого следует, что эти гели имеют такое же двухфазное строение, что и гели, полученные на основе полистирола.

Обращает на себя внимание и тот факт, что доля «свободой» воды в гелях ПВС и ПААМ заметно больше (~ 70%) по сравнению с таковой для ионитов. Вероятно, вследствие особенностей строения и условий получения ПВС и ПААМ имеют менее напряженную сетку и большие промежутки между гидратированными полимерными цепями, образующими фазу ПР.

$K_w$  для ПВС была определена путем сравнения изотерм с зависимостью  $p/p_0$  от концентрации для растворов этилового спирта. Для всех образцов ПВС получена величина  $K_w = 0,93 \pm 0,1$ .

Таблица 10. Удельное влагосодержание в гидрогелях ПВС и ПААм, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП, моль /Г-экв.

Ионит	$n_w^\Sigma$	$n_w^{iso}$	$n_w^{ДДП}$	$n_w^s$	$n_w^s$ , в % от $n_w^\Sigma$
ПААм-3	23,5±1,2	—	12,5±0,5	11,0±1,7	48
ПААм-6	13,6±1,0	—	12,2±0,5	1,4±1,5	10
ПААм-3р	16,2±1,0	—	12,6±0,5	3,6±1,5	22
ПВС	—	—	10,6±3,0	—	—
ПВС-10	44±3,0	9,2±1,0	—	35±4	80
ПВС-20	40±3,0	11,3±1,0	13,1±0,4	29±4	72

Подводя итог, можно сделать следующие выводы о влиянии поперечных связей на свойства набухших полимеров и воды в полимерных гелях. Сшивка обеспечивает ограничение подвижности полимерных молекул. В зависимости от природы и количества сшивающего агента вклад связей в набухание геля может заметно различаться. Например, в полистироле, сшитом ДВБ, количество воды в фазе ПР сильно и однозначно зависит от количества ДВБ в сшитом полимере. Поэтому с количеством ДВБ связана и величина константы распределения воды. Наоборот, в ПВС и ПААм количество сшивающего агента практически не влияет на сорбцию воды. В этом случае на степень набухания полимера основное влияние оказывает количество водородных связей между соседними полимерными молекулами. Подтверждением этого служит линейный ПВС, ограничено набухающий в воде при 298К.

Определенные в настоящей работе константы распределения воды необходимы для расчета составов равновесных фаз, активностей компонентов в них и констант распределения электролитов в рамках гетерогенной модели. В свою очередь эти величины позволяют рассчитывать разделительные эффекты на ионитах, не проводя непосредственных экспериментов по разделению.

В главе 3.6 приведены методики расчета константы распределения электролита из экспериментальных данных и параметров процесса разделения электролитов по ионитно-экстракционному механизму. В качестве примера приведен расчет разделения смеси соляной кислоты и хлористого калия на ионите АВ-17х8. Расчетные значения хорошо совпадают с экспериментальными в широком диапазоне суммарных концентраций и составов.

## ВЫВОДЫ.

1. Методами динамической десорбции паров и оптической волюмометрии проведены исследования свойств 26 систем вода – сшитый гидрофильный полимер при 298 К. Для 9 из них достижение равновесия при динамической десорбции подтверждено совпадением изотерм десорбции воды с изопиестическими изотермами сорбции, найденными в литературе.
2. При сопоставлении результатов, полученных обоими методами, установлено, что все изученные полимеры в жидкой воде сорбируют влаги больше, чем в насыщенном водяном паре (эффект Шредера). Экспериментально определены количества воды, поглощаемые полимерами дополнительно из жидкой фазы.
3. Впервые показано, что вода, дополнительно поглощаемая полимерами в жидкой фазе, десорбируется из них с постоянной скоростью, отвечающей давлению насыщенного водяного пара.
4. Впервые проанализировано влияние природы и количества сшивающего агента на содержание «свободной» воды в гидрофильных полимерах. Связи между количеством сшивки в полимере и количеством «свободной» воды не выявлено.
5. Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что эффект Шредера в гидрофильных полимерах вызван проникновением в гель воды, практически не взаимодействующей с полярными группами. Эти результаты соответствуют представлениям «гетерогенной модели» строения геля.
6. Определены активности воды в системах вода–сшитый гидрофильный полимер. Предложена эмпирическая методика расчета активностей воды в растворе полимера при различной степени сшивки.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н. Равновесие в системе вода-электролит-сшитый полиэлектролит. Теория и эксперимент.// Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей. Под ред. Г.А. Чикина, Воронеж: изд. ВГУ. 1999. Вып. 25. С. 74—82
2. Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н. Термодинамическое описание сорбции воды и электролитов сшитыми полиэлектролитами.// Наука Кубани. 2000. №. 5(12). Ч. 1. С. 69—70. Спец. выпуск. по Междунар. конф. "Мембранные и сорбционные процессы", 30 октября—3 ноября 2000 г, Сочи, Россия
3. 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.

4. 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.Селеменова. Воронеж: изд ВГУ, 2000. Вып. 26. С. 6—18.
5. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р. Расчет термодинамической константы равновесия ионного обмена в рамках теории гетерогенного строения зерна ионита.// Сорбционн. хроматогр. процессы. 2001. Т. 1. Вып. 2. С. 270—272.
6. Парбузина Л.Р., Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тротов Х.Т., Струсовская Н.Л., Гавлина О.Т., Гагарин А.Н. Ионитно-экстракционный способ разделения. Описание и расчет производительности.// Сорбционн. хроматогр. процессы. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 518—520.
7. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Изучение набухания сшитых полимеров в воде методом квазиравновесной.// Сорбционн. хроматогр. процессы, 2004. Т. 4. Вып. 5. С. 541—549.
8. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. Описание межфазового равновесия в системе ионит-раствор и определение константы ионообменного равновесия.// Сорбционн. хроматогр. процессы. 2005. Т. 5. Вып. 1. С. 124—137.
9. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Strusovskaya N. L., Gagarin A. N Thermodynamics of interphase equilibrium in system ion exchanger-solution of low molecular weight electrolyte.// React. Funct. Polym. 2006. V. 66. P. 1749—1756.
10. Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфоокислотах.// Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. №11. С. 2074—2080.
11. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров.// Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1487—1492
12. Гагарин А.Н. Ферапонтов Н.Б.. Влияние внешних условий на количество и свойства воды в сшитых гидрофильных полимерах.// Сорбционн. хроматогр. процессы, 2011. Т. 11. Вып. 4. С. 561—567.
13. Парбузина Л.Р., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Распределение электролитов в системе: раствор сшитого полиэлектролита – раствор низкомолекулярного электролита.// Научная сессия МИФИ – 2000. Сб. научных трудов. М.: МИФИ. 2000. Т. 9. С. 133
14. 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 2001 г. Тезисы докл.. М. 2001. С. 69.
15. Ферапонтов Н. Б., Горшков В. И., Парбузина Л. Р., Струсовская Н. Л., Гагарин А. Н. Описание равновесия в системах, состоящих из воды, низкомолекулярного электролита и сшитого полиэлектролита.// XIV

- Международ. конф. по химической термодинамике, 1—5 июля 2002. Тезисы докл.. Санкт-Петербург. 2002. С. 132.
16. Гагарин А. Н., Ферапонтов Н. Б., Парбузина Л. Р. Экспериментальное определение константы равновесия ионного обмена в рамках гетерогенной теории строения зерна ионита.// I Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран-2002», 11—15 ноября 2002 г. Тезисы докл.. Воронеж. 2002. С. 410—411.
  17. Ферапонтов Н. Б., Горшков В. И., Парбузина Л. Р., Струсовская Н. Л., Гагарин А. Н. Описание межфазового равновесия в системе ионит-раствор.// I Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран-2002». 11—15 ноября 2002 г. Тезисы докл., Воронеж. 2002. С. 516.
  18. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И. Расчет константы равновесия реакции ионного обмена.// Юбилейная научн. конф. «Герасимовские чтения», 29—30 сентября 2003 г. Тезисы докл.. Москва. 2003. С. 154.
  19. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полиэлектролитах.// 30-я Всеросс. конф. «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 24—28 мая 2004 г. Тезисы докл.. Краснодар. 2004 г. С. 12.
  20. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamic description of interphase equilibrium in system ion exchanger-solution. // Ion exchange technology for today and tomorrow. Poster Absr. SCI. 2004. P. 3.
  21. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л., Шелковникова Л.А. Влияние внешних условий на свойства полимерных гелей, полученных на основе сшитых полиэлектролитов.// II Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран-2004». 10—15 октября 2004 г. Тезисы докл.. Воронеж. 2004. С. 654—655.
  22. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Способ изучения гетерогенности полиэлектролитных гелей.// XV Международная конференция по химической термодинамике в России. 27 июня—2 июля 2005 г. Тезисы докл.. Москва. 2005. Т. II. С. 324.
  23. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Гетерофазность полимерных гелей.// Российская конференция с международным участием. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 29 мая—3 июня 2006 г. Тезисы докл.. Туапсе. С. 41—43.
  24. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Ковалева С.С., Струсовская Н.Л. Гели гидрофильных полимерных: строение и свойства компонентов.// Российская конференция с международным участием. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 29 мая—3 июня 2006 г. Тезисы докл.. Туапсе. С. 152—153.

25. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Ковалева С.С., Струсовская Н.Л. Структура гелей гидрофильных полимеров.// III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». «ФАГРАН-2006». 8—14 октября 2006 г. Тезисы докл. Воронеж. Т. 2. С. 908—910.
26. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Ковалева С.С., Струсовская Н.Л. Развитие представлений о взаимодействии полимеров с растворителями и растворенными веществами.//33-я Российская конференция с международным участием. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 2—25 мая 2007 г. Тезисы докл. Краснодар. Туапсе. С. 176.
27. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. Анализ причин гетерофазности гелей гидрофильных полимеров.// VI Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2008». 6—9 октября 2008 г. Тезисы докл. Воронеж. Т. 1. С. 22—24.

Список цитированной литературы:

---

- 1 Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov N.T., Strusovskaya N.L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte// *React. Funct. Polymer*. 1999. V.41. P.213—225.
- 2 Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления// Патент РФ № 2282850 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
- 3 Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления// Доклады академии наук. 2001. Т.378. №4. С.507—510.
- 4 Ферапонтов Н.Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и применение. Дисс... докт. хим. наук. М. МГУ. 2001.
- 5 Choi P., Datta R. Sorption in Proton- Membranes. An Explanation of Schroeder's paradox// *J. Electrochem. Soc.* 2003. №150, (Is.12). P. E601—E607.
- 6 Weber A. Z., Newman J. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model// *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. V.150 (7). A1008—A1015
- 7 Ферапонтов Н.Б., Коробов М.В. Влияние полимерной сетки на активность воды, в фазе раствора сшитого полиэлектролита// *Ж. физ. химии*. 2005. Т.79. №11. С. 1—5.