МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Гагарин Александр Николаевич

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, в.н.с. Н.Б Ферапонтов

Москва 2011

Оглавление

Введение	9
1 Литературный обзор	13
1.1 Сшитые полиэлектролиты (иониты)	13
1.1.1 Синтез ионитов	13
1.1.2 Влияние привитых групп на свойства ионитов	16
1.1.3 Влияние вида сшивки на свойства ионитов	18
1.1.4 Влияние условий синтеза на свойства полимеров	19
1.2 Взаимодействие сшитых полиэлектролитов с водой	24
1.2.1 Набухание полимеров в паре и жидкости (эффект Шрёдера)	28
1.2.2 Модели строения водных гелей полимеров	
1.2.3 Термодинамическое описание взаимодействия сшитых	
полиэлектролитов с водой.	44
1.2.4 Гетерофазная модель гранулы сшитого полиэлектролита	51
1.3 Методы исследования гелей	53
1.3.1 Оптическая микроскопия	53
1.3.2 Электронная микроскопия студней	54
1.3.3 Спектроскопические методы	56
1.3.4 Калориметрические методы	58
1.3.5 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	59
1.3.6 Метод электропроводности.	62
1.3.7 Изопиестический метод.	62
1.3.8 Метод контактной эталонной порометрии	64
1.3.9 Метод динамической десорбционной порометрии	68
1.4 Заключение	72
2 Методическая часть	75
2.1 Подготовка проб полимеров к экспериментам	76
2.2 Метод динамической десорбционной порометрии	77
2.2.1 Установка для анализа образцов методом ДДП	79

2.2.2 Методика обработки результатов, полученных методом ДДП84
2.3 Метод оптической волюмометрии
2.4 Определение количества «свободной» и «связанной» воды в полимерах
2.5 Определение константы распределения воды в гелях полимеров 104
3 Результаты и обсуждение
3.1 Влияние природы полимерной цепи на удельные количества и свойства
воды в гелях полимеров111
3.2 Пористые полимеры с относительно жестким каркасом117
3.2.1 Фенолформальдегидная смола117
3.2.2 Сверхсшитый сульфополистирол MN-500
3.3 Применимость гомогенной модели строения зерна ионита для
объяснения различия набухания ионитов в воде и паре
3.4 Влияние сшивки на количество и свойства воды в гелях
3.4.1 Полистирол, сшитый дивинилбензолом
3.4.2 Полиакриламид
3.4.3 Поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином136
3.5 Влияние полярных групп на свойства воды в гелях полимеров141
3.5.1 Полиметилметакрилатный карбоксильный катионит КБ-4142
3.5.2 Стирол-дивинилбензольный сульфокатионит КУ-2х8144
3.5.3 Стирол-дивинилбензольный анионит AB-17х8146
3.6 Расчет параметров сорбционного равновесия
3.6.1 Определение константы распределения электролита151
3.6.2 Разделение электролитов по ионитно-экстракционному механизму 153
3.6.3 Расчет эффективности разделения электролитов ионитно –
экстракционным способом без учета размывания фронтов154
4 Выводы161
5 Список литературы162

3

Список условных обозначений

- ДДП динамическая десорбционная порометрия
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия.
- ИП изопиестический метод
- НМЭ низкомолекулярный электролит.
- OBM оптическая волюмометрия
- ПР полимерный раствор
- ПО программное обеспечение
- РНМЭ раствор низкомолекулярного электролита
- СПЭ сшитый полиэлектролит.
- ТНПС точка начала падения скорости в эксперименте ДДП
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- моль/г-экв. п. г. моль на грамм-эквивалент полярных групп.
- А энергия связи адсорбтив (вода) адсорбент.
- *а*_w активность воды в в р-ре (в воде)
- \overline{a}_w активность воды в геле (полимерном растворе)
- $\overline{a}_{w}^{\mathcal{H}}$ активность воды в геле (полимерном растворе), набухшем в воде.
- \bar{a}_{w}^{n} активность воды в геле (полимерном растворе), набухшем в паре.
- a_w^i активность воды, при которой полимер поглощает \overline{n}_w^i воды
- $a_{\scriptscriptstyle AX}$ активность электролита АХ во внешнем растворе
- $\overline{a}_{\scriptscriptstyle AX}$ активность электролита AX в фазе полимерного раствора
- \overline{a}_{RA} активность ионообменных групп RA в фазе полимерного раствора.

- \bar{a}_{AX}^{bin} активность электролита АХ в бинарном растворе с активностью воды равной активности воды в смешанном полимерном растворе.
- *a*^{bin}_{AX} активность электролита АХ в бинарном растворе с активностью воды равной активности воды в смешанном растворе.
- $c_{\scriptscriptstyle AX}$ молярная концентрация электролита AX во внешнем растворе
- $\overline{c}_{\scriptscriptstyle AX}$ молярная концентрация электролита АХ в фазе полимерного раствора
- D коэффициент диффузии пара в бинарной смеси пар газ
- е_т удельная емкость сухого полимера, г-экв/г,
- е_v удельная емкость сухого полимера, мг-экв/мл
- f_w летучесть воды в паре
- ΔG изменение энергии Гиббса
- ΔG⁰ стандартное изменение энергии Гиббса, при набухании сухого полимера, содержащего 1 г-экв. п. г., до равновесия с чистой водой:
- *K*_w константа распределения воды
- *К*^{*B*}_{*A*} константа равновесия ионного обмена
- K_d^{AX} константа распределения электролита АХ
- М молекулярная масса адсорбтива
- *т* масса воды в ячейке в методе ДДП
- *т*^{*THПС*} масса воды в ячейке в ТНПС в методе ДДП
- *m*_d масса сухого образца в методе ДДП
- m_{Σ} суммарная моляльная концентрация раствора

- *m*^{bin}_{AX} моляльность электролита АХ в бинарном растворе с активностью воды, равной активности воды в смешанном полимерном растворе
- \overline{m}_{Σ} суммарная моляльная концентрация полимерного раствора
- *m*_{AX}^{bin} моляльность электролита АХ в бинарном растворе с активностью воды равной активности воды в смешанном полимерном растворе
- n_w^i удельное количество воды сорбированное полимером при активности воды a_w^i , моль/г-экв. п. г.
- *n*^{*iso*}_{*w*} удельное количество воды в полимере при равновесии с насыщенным водяным паром, определяемое ИП методом, моль/г-экв. п. г.
- *n*_w^Σ удельное количество воды в полимере набухшем в воде, определяемое методом OBM, моль/г-экв. п. г.
- n_w^{ДДП} удельное количество воды в полимере при равновесии с насыщенным водяным паром, определяемое методом ДДП, моль/г-экв. п. г.
- n^s_w –удельное количество воды, дополнительно проникающее в полимер,
 равновесный с насыщенным паром, при погружении его в воду, моль/гэкв. п. г.
- n_w^{RA} удельное количество воды для ионной формы RA, моль/г-экв. п. г.
- \overline{n}_{AX} удельная сорбция электролита АХ, моль/г-экв. п. г.
- P[x] доверительный интервал для математического ожидания случайной величины x
- р парциальное давление водяного пара
- *p*₀ парциальное давление насыщенного водяного пара, поведение которого предполагается тождественным поведению «идеального газа», при 298К

- p/p_0 относительное давление водяного пара
- *R* универсальная газовая постоянная
- s[x] стандартное отклонение случайной величины x
- *Т* температура, К
- *t* время эксперимента ДДП
- t_{α,n} коэффициент (квантиль распределения) Стьюдента для выборки из *n* элементов с доверительной вероятностью *α*
- $\overline{V_w}$ парциальный мольный объем воды, см 3 /моль
- $\overline{V}_{w}^{\mathscr{H}}$ парциальный мольный объем воды в геле, набухшем в воде, см³/моль
- $\overline{V_w}^n$ парциальный мольный объем воды в геле, набухшем в паре, см³/моль
- \overline{V}_{w}^{1-5} средний парциальный мольный объем для первых пяти моль воды, сорбированных полимером, см³/моль
- *V_d* объем сухой гранулы полимера, мкл
- V_s объем гранулы полимера набухшей в воде, мкл
- V_{w} объем воды в грануле полимера набухшей в воде, мкл
- *w* скорость испарения воды из ячейки в методе ДДП, мг/сут
- *w*₀ скорость испарения из ячейки с поверхности чистой воды в методе ДДП,
 мг/сут
- *x*_{*AX*} мольная доля электролита AX во внешнем растворе
- у_{*RA*} мольная доля ионной формы RA в фазе полимерного раствора
- $\gamma_{\pm_{AX}}$ средний моляльный коэффициент активности электролита АХ

- *У*^{bin}_{±_{AX}} средний моляльный коэффициент активности электролита АХ в
 бинарном растворе АХ с активностью воды равной активности воды в
 смешанном растворе
- $\bar{\gamma}_{\pm_{AX}}^{bin}$ средний моляльный коэффициент активности электролита AX в бинарном растворе AX с активностью воды равной активности воды в смешанном полимерном растворе
- *µ*_{*w*} химический потенциал воды в растворе (в воде)
- $\widetilde{\mu}_{_{\scriptscriptstyle W}}$ химический потенциал воды в паре
- $\overline{\mu}_{w}$ химический потенциал воды в полимерном растворе
- $\overline{\mu}_{w}^{\mathcal{H}}$ химический потенциал воды в ионите, набухшем в жидкости
- $\overline{\mu}_w^n$ химический потенциал воды в ионите, набухшем в паре
- *µ*⁰_w стандартный химический потенциал воды в растворе (в воде) чистая
 вода при давлении 1 атмосфера и температуре 298К
- $\overline{\mu}_{_w}^0$ стандартный химический потенциал для воды в полимерном растворе
- π давление набухания, Па
- π^{∞} давление набухания в геле, набухшем в воде, Па
- π^n давление набухания в геле, набухшем в паре, Па
- σ поверхностное натяжение, 10⁻³ Н/м
- σ_n поверхностное натяжение на границе гель пар, 10⁻³ Н/м

Форма записи F(x) подразумевает, что F рассматривается как функция от x.

Введение

Актуальность. Гидрофильные гели¹ сшитых полимеров – это одна из наиболее развивающихся областей активно в современной науке И Такие полимеры технологии. 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 экологическтих 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 гелей. теоретических представлений строении Полимерные 0 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).

¹ системы полимер – растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения [1]

Цель работы. Экспериментально проверить обоснованность современных модельных представлений о строении набухшего в воде полимерного геля, в том числе «гетерогенной модели» [2], для чего провести систематическое экспериментальное исследование процессов десорбции воды и набухания для гидрофильных полимеров различного строения и химического состава. Проверить, достаточность модели для объяснения эффекта Шрёдера.

Для достижения указанной цели в работе были сформулированы и решены следующие <u>задачи</u>:

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 (OBM) 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 [3, 4] и ДДП [5, 6] 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 [7] изотермами сорбции, найденными в литературе. Экспериментами 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» строения набухшего в воде гидрофильного полимера [8, 9]. 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 изотерам 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" 2006, "ФАГРАН" (Воронеж, 2002, 2004, 2008 гг.); Всеросс. конф. «Мембранная электрохимия. Ионный перенос органических В 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:

- 1. Адаптация метода динамической десорбционной порометрии [5, 6] для исследования свойств воды в гелях гидрофильных полимеров.
- 2. Результаты экспериментального исследования 26 систем вода гидрофильный полимер методами ДДП и ОВМ.
- Результаты экспериментальной проверки применимости «гетерогенной модели» [8] 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.

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

1.1 Сшитые полиэлектролиты (иониты)

1.1.1 Синтез ионитов

Существует несколько путей синтеза полимеров и, соответственно, несколько путей синтеза сшитых полиэлектролитов [10 стр. 6—24, 11].

Исторически первый путь – реакции поликонденсации и, опять же исторически, первая из них это поликонденсация фенола с формальдегидом.



Рис. 1. Реакция поликонденсации фенола с формальдегидом.

Первая элементарная стадия в таком синтезе даёт линейный полимер, на следующей происходит сшивание линейных цепей в трехмерную сетку:



Рис. 2. Сшивание цепей при поликонденсации фенола и формальдегида.

Поскольку процессы продолжения цепи и сшивания идут параллельно, а скорости этих процессов зависят от концентрации формальдегида и фенола, сшивание цепей идет неравномерно. На начальном периоде протекания реакции, когда концентрация формальдегида выше, сшивание цепей происходит чаще и образуются местные скопления сшивок [12].

Полученная фенолформальдегидная смола уже сама по себе обладает свойствами слабого катионита и может использоваться для ионного обмена в сильнощелочной среде. Однако чаще ее сульфируют серной кислотой, в результате получая сильные катиониты, известные под названиями КУ-1, Wofatit K, Amberlite IRA-100 и др. [13].

По аналогии получают и другие поликонденсационные полиэлектролиты, используя в реакции производные фенола: парафенолсульфокислоту, нафталинсульфокислоту, резорцин, резорциновую кислоту, феноксиуксусную кислоту, аминопроизводные фенола. Также применяют поликонденсацию пиридина и полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином.

Полиэлектролиты, синтезированные таким способом, обычно не слишком устойчивы химически и термически. Кроме того, таким способом часто оказывается неудобно или невозможно получать монофункциональные полимеры. Существуют и определенные проблемы с регулированием числа поперечных сшивок в таких продуктах. И, наконец, при поликонденсации чаще всего получают блочные полимеры, которые затем дробят для получения ионитов с гранулами неправильной формы. Это неудобно, как с точки зрения производства (дополнительная операция и значительные потери на некондиционную мелочь), так и для использования (гранулы неправильной формы дают менее плотную упаковку в колоннах и имеют меньшую механическую прочность, нежели сферические). Все это привело к тому, что в настоящее время поликонденсационные иониты в значительной степени уступают место продуктам сополимеризации.

Большую часть современных ионообменных смол производят на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом (рис. 3). Соотношение компонентов в реакции можно варьировать в широких, практически не ограниченных пределах, получая сшитые полимеры различной степени сетчатости. Обычно количество дивинилбензола (ДВБ) в реакционной смеси бывает от 2% до 20%. Сополимеризация в эмульсиях в инертном растворителе позволяет получать почти идеально сферические гранулы полимеров. Сульфирование продукта серной или хлорсульфоновой кислотой позволяет сразу и просто получить сульфокатиониты, а хлорметилирование дает возможность впоследствии привить к полимеру почти любые полярные группы.



Рис. 3. Схема синтеза полистирола путем сополимеризации стирола (1) с дивинилбензолом (2).

Получающиеся продукты отличаются хорошей термической и химической устойчивостью и высокой емкостью, так что в последнее время они почти вытеснили другие иониты, по крайней мере, из промышленной практики.

Другой широко используемый тип полимерной матрицы – сополимеры акриловой и метакриловой кислот. Их получают путем сополимеризации эфиров этих кислот с последующим омылением продуктов реакции. В качестве сшивающего агента в реакционную смесь обычно вводится ДВБ. Структура сополимеров акриловой и метакриловой кислот несколько различается: первый полимеризуется «голова к голове» (рис. 4), второй «голова к хвосту». Так получают в основном карбоксильные катиониты. Кроме ДВБ применяют и другие сшивающие агенты, например диметакрилат триэтиленгликоля [14, с. 42] или тетравинил-пентаэритрит [15].



Рис. 4. Структура сополимера акриловой кислоты с дивинилбензолом.

1.1.2 Влияние привитых групп на свойства ионитов

Иониты делят на катиониты и аниониты. Большинство катионитов представляет собой ионогенные нерастворимые монофункциональные полимеры, в состав которых входят группы –СОО⁻, –SO₃⁻, –O⁻, –S⁻, остатки фосфорной мышьяковистой И кислот И т.п. Аниониты являются высокомолекулярными нерастворимыми основаниями, содержащими основные группы, такие как $-NH_2$, $-NH_3$, -NHR, $-NR_2$, $-N^+R_3$ остатки сульфониевых и фосфониевых оснований и т.п. В состав одного ионита может входить несколько ионогенных групп, различных ПО силе (полифункциональные иониты) и даже различной природы, кислотные и основные одновременно. Иониты последнего типа называют амфотерными и, в зависимости от среды в которой они находятся, они могут вести себя либо как катиониты, либо как аниониты [16 стр. 583, 17].

В зависимости от того, насколько хорошо диссоциирует в растворах привитый к каркасу полярный фрагмент, иониты делятся на сильные и слабые катиониты и аниониты, примерно так же, как разделяют на сильные и слабые обычные кислоты и основания. Несмотря на некоторые недостатки, эта система классификации ионитов является наиболее употребительной.

К сильнокислотным относят катиониты, содержащие сильно диссоцииру– ющие кислотные группы, например: сульфокислотные или фосфорнокислые.

К слабокислотным относят иониты со слабо диссоциирующими кислотными группами, карбоксильными или фенольными.

К сильноосновным относят иониты, содержащие пиридиниевые группы или четвертичные аммониевые основания.

К слабоосновным относят иониты с первичными, вторичными и третичными аминогруппами.

Очевидно, что амфотерные иониты содержат слабые основания и кислоты, в противном случае природа одной из групп (или обеих, если это сильные кислоты и основания) будет подавляться.

В отдельный класс принято выделять иониты, способные к активному комплексообразованию, содержащие различные, как специфические к определенному иону, так и универсальные комплексообразующие (например, хелатные) группировки.

И совсем особенная группа – полиэлектролиты, содержащие группы, способные к обратимым окислительно-восстановительным превращениям – редокситы или редокс-иониты.

Кроме того, находят применение и полимеры с полярными группами, неспособными к значительной диссоциации, например, гидроксильными. Применяют их в основном в хроматографии, в медицине в качестве биосовместимых полимеров и для иммобилизации воды (гемостатические губки, наполнитель детских подгузников, искусственный грунт для растений).

В значительной мере именно полярные группы определяют как ионообменные свойства, так и взаимодействия с полярными растворителями.

1.1.3 Влияние вида сшивки на свойства ионитов.

Второй составляющей, определяющей поведение полиэлектролита, является количество и тип сшивки в нем. От этих факторов зависят и механические, и физико-химические свойства получаемого полимера.

Увеличение степени сшивки повышает жесткость полимера И одновременно уменьшает его набухание в растворителях, что делает иониты более устойчивыми в промышленных установках. Однако повышение концентрации сшивающего агента (ДВБ) до 20% и более приводит к образованию практически ненабухающих в воде продуктов. В сильно сшитых полимерах ограниченные каркасом полярные группы могут быть совершенно изолированы OT внешнего раствора лишены И возможности взаимодействовать даже с водой, не говоря уже о находящихся в растворах ионах. Кроме того, повышение количества сшивающего агента иногда приводит к уменьшению удельной емкости ионитов, так как некоторые реакции замещения идут только с однозамещенными фенильными кольцами основной цепи и не идут с двузамещенными кольцами сшивающего агента хлорметилирование). Поэтому В большинстве (например, своем промышленные иониты содержат 4-12% сшивок в своей сетке, что позволяет комбинировать хорошую механическую и осмотическую устойчивость с доступностью полярных групп для любых ионов в растворах [16, 17].

Ограничение доступности полярных групп из-за стерических И конформационных причин при повышении степени сшивки может использоваться как способ изменения селективности ионитов по отношению к отдельным ионам. Варьируя размер «ячейки» в полимерной сетке, можно осуществлять разделения ионов, близких по свойствам, но различающихся размерами. Таким же образом можно создавать ионные и молекулярные сита, например для гельпроникающей хроматографии.

Первоначально размеры ячеек в ионитах регулировали только изменением количества ДВБ в реакционной смеси. Развитие методик синтеза ионитов позволило менять не только частоту, но и длину поперечных связей. Для этого либо используют вместо ДВБ другие продукты для сополимеризации, имеющие большее расстояние между двойными связями [18] (например см. рис. 5), либо сшивают линейный полистирол бифункциональными реагентами по реакции Фриделя – Крафтса. Получаемые подобным образом полимеры называют макросетчатыми изопористыми, отражая этим необычно большие размеры ячеек в сетке полимера и равномерное распределение сшивок в сетке, что приводит к малому разбросу размеров ячеек.



Рис. 5. Дивинильный сшивающий агент (n=1-4).

Увеличение длины сшивающего агента позволяет уменьшить стерические и конформационные ограничения на доступность полярных групп. Даже при сшивках более 50% такие полимеры могут сохранять способность к набуханию в воде и ионному обмену [10, 11].

Введение большого количества сшивок с ограниченной конформационной подвижностью в ряде случаев позволяет зафиксировать структуру полимера, набухшего в растворителе. Полученные полимеры не набухают и не сжимаются, так как этому мешает ограниченная конформационная подвижность их структуры, но при этом их полярные группы остаются доступными для взаимодействий [11].

1.1.4 Влияние условий синтеза на свойства полимеров

Сополимеры стирола с ДВБ гелевой структуры получают радикальной сополимеризацией стирола с мета- и параизомерами ДВБ. Нередко для этого применяется технический продукт, содержащий ≤50% смеси изомеров ДВБ. Радикальные реакции полимеризации идут как несколько параллельно-

последовательных элементарных реакций, и свойства конечного продукта настолько зависимы от условий синтеза, что полимеры, получаемые по одной и той же методике, но в разных лабораториях могут заметно отличаться по свойствам (в частности по степени набухания). Это может быть как следствием несколько отличного изомерного состава исходных продуктов, так и следствием различий во второстепенных условиях проведения реакций [19].

Изучение процесса сополимеризации показало, что реакционная способность ДВБ и моновинильных сомономеров существенно различается [20—22] и вследствие этого на начальном этапе полимеризации растущая цепь обогащается ДВБ, включающимся в нее первоначально лишь одной двойной связью. Такое локальное увеличение концентрации вторых винильных групп резко повышает вероятность их реакции с макрорадикалом. Это приводит к образованию уже на самом начальном этапе еще растворимых, но уже, по сути, сшитых микрогелевых частиц. Распределение сшивок в них более плотное относительно основной части полимера. Дальнейшая полимеризация определяется не активностью частиц. а скоростями их диффузии, и движется в направлении связывания отдельных микрогелевых частиц в агломерат относительно длинными слабосшитыми цепями. В результате конечные сополимеры стирола с ДВБ характеризуются распределениеми сшивок, очень неоднородным что подтверждается экспериментальными данными по изучению структуры сополимеров [23].

В процессе синтеза как полимеризационных, так и поликонденсационных ионитов в начале в них образуются мелкие зародыши, которые затем срастаются, образуя «островную» структуру [24, с. 115; 25, 26, с. 29—31]; при этом возможно и переплетение полимерных цепей [27]. В результате в полимере образуется большое число разнообразных по природе и по размерам дефектов, придающих ему структуру с различными уровнями гетерогенности: от микронеоднородностей на уровне отдельных групп атомов и молекул до макронеоднородностей (макропор, агрегатов частиц) от 100 нм и более.



Рис. 6. Схема формирования и структурные фрагменты сетки, образующиеся при отверждении непредельных олигомеров. [26, с 30]
А – исходная молекула олигомера; В – разветвленный β-полимер; С и С – его клубкообразная и анизометрическая формы; D – циклизация; F – гелеобразование f₁ – захват проходных цепей (захлесты), f₂ – переплетение, f₃ – химическое взаимодействие, f₄ – не прореагировавшие молекулы олигомера и β-полимера; Е – зерна (гелики); G – завершенная микрогетерогенная сетка.

Условия синтеза могут быть и сознательно изменены для получения продуктов с заданными свойствами. В не очень хорошо сольватирующих растворителях в процессе полимеризации из раствора, содержащего исходные мономеры и продукты реакции, начинают выпадать в осадок олигомеры в виде плотно сшитых ядер размером 50-200 Å. Эти ядра агрегируют и скрепляются растущим полимером в микросферы размером 500-5000 Å [28]. При использовании сильно сольватирующих растворителей механизм образования гетерогенности несколько иной, но результат примерно тот же –

образование пористой структуры полимера [29]. Изменение типа растворителя меняет структуру микросфер и размер макропор, образующихся в продукте.

В отличие от обычных гелевых сополимеров эти продукты уже в сухом состоянии пронизаны порами диаметром до десятков микрон. Макропористые ионообменники имеют значительное преимущество перед обычными, отличаясь более высокими физико-химическими характеристиками (в первую очередь, осмотической устойчивостью и скоростью диффузии веществ в зерне). Достигнутые успехи в этой области и перспективы их развития обобщены в обзорных статьях [30—34].

У обычных [35—38] сополимеров стирола с ДВБ и гелевых ионитов на их основе макропористость ничтожно мала и их сорбционная способность не может быть объяснена наличием пор [39]. Она связана со способностью ионообменников к набуханию в низкомолекулярных растворителях (в первую очередь, в воде) и растворах НМС. Поэтому в их отношении употребляют термин «псевдопористость» [37, 40], пористость набухания [41], кажущаяся [42] или скрытая пористость [43, 44].

Суммарный объём пор в сухих гелевых ионитах изменяется от 0,0028 (2% ДВБ) до 0,0014 см³/г (16% ДВБ), а средний диаметр пор в пределах 3—18 Å [39]. Например, средний диаметр пор некоторых обычных анионитов – Леватит МІІ, МІІІ и Amberlite IR-45 – составляет 12—18, 10—17 и 6—16 Å соответственно. У макропористых он достигает нескольких тысяч. Удельная поверхность обычных сульфокатионитов (Amberlite IR-120) и анионитов (Amberlite IR-400) равняется 0,1 м²/г; у макропористых сульфокатионитов (Amberlite IR-45,2 и 62,9 м²/г [45].

Таким образом, структура большинства полимеров, по крайней мере, синтезированных «стандартным» образом, уже на стадии синтеза оказывается неоднородной. На определенных этапах полимеризации, исходные соединения являются растворителями для получающихся продуктов полимеризации. То есть неоднородность в полимерах неизбежно возникает при синтезе в любых растворителях. Даже в тех случаях, когда при синтезе принимаются меры для регуляризации распределения сшивки по объему полимера, нельзя уверенно говорить о полном отсутствии неоднородностей.

1.2 Взаимодействие сшитых полиэлектролитов с водой

Как в коллоидной химии, так и в химии высокомолекулярных соединений, процесс взаимодействия макромолекулярных соединений с водой изучался подробно. Для исследования этих систем наиболее часто применяли изопиестический метод, разработанный в 1882 г. Де Врие [46, с.10].

Его суть заключается в том, что при постоянной температуре в эксикаторы с определенной влажностью¹, создаваемой растворами серной кислоты разной концентрации или насыщенными растворами солей, помещали емкости с известными навесками предварительно высушенного ионита, которые периодически взвешивали. По достижении равновесия рассчитывали количество молей поглощенной воды, приходящихся на 1 г-экв сухого ионита [33, 47—53]. Изотермы сорбции имеют S-образный вид [33, 51, 54, 55].

Наиболее очевидные результаты подобных исследований состоят в том, что при меньшем количестве поперечных связей степень набухания ионита больше благодаря большей подвижности цепей между сшивками и большей доступности сорбционных центров [24, с.95; 33, 56, 57, с.18; 58, 59, с.48—49; 60]. Особенно это заметно на участке кривой где $p/p_0 \rightarrow 1$. При малых же значениях p/p_0 наблюдалось и обратное явление: уменьшение степени набухания ионита с уменьшением числа поперечных связей [54]. Кроме того, важна и структура полимера, зависящая от способа его получения. Подробно остановились на этом вопросе Самсонов Г. В. с сотр. [33, 56]. Например, при одной и той же концентрации сшивающего агента в макропористом ионите типа КУ-23 и в макросетчатом ионите типа КМДМ (карбоксильный, сшитый N,N-алкилендиметакриламидом) их изотермы сливаются на начальном участке и сильно расходятся на конечном (при $p/p_0 \rightarrow 1$).

¹ То есть, с определенными значениями p/p_0 , где p – парциальное давление водяного пара в эксикаторе, p_0 – парциальное давление водяного пара над чистой водой, при данной температуре

Было установлено, что весьма важную роль в набухании играет природа функциональных групп ионита. При одной и той же степени сшивки разные группы гидратированы по-разному, поэтому, например, сополимеры стирола с одинаковым содержанием ДВБ, в зависимости от функциональных групп, можно расположить в ряд по количеству поглощаемой воды следующим образом [46]:

$$-SO_3^- < -HPO_2^- < -SeO_3^-$$

КУ-2х10 ($-SO_3^-$ группа) в H⁺-форме поглощает 9,96 ммолей воды на 1мгэкв функциональных групп, а КБ-4х10 ($-COO^-$ группа) в H⁺-форме – только 3,02 [59, с.50]. Однако способность к гидратации коионов часто нивелируется различной гидратационной способностью противоионов, их способностью образовывать ионные пары с фиксированными ионами, а также размерами противоионов [24, с.96; 46, 61,—; 69, с.50-51].

Еще Дж. Бойд и Б. Солдано [50] в 1953 г., изучая сильноосновные аниониты Dowex-1 и сильнокислотные катиониты Dowex-50 с различными степенями сшивки, установили, что степень набухания уменьшается в рядах противоионов следующим образом:

F⁻>OH⁻>Cl⁻>Br⁻>>ClO₄⁻ и H⁺>Li⁺>Na⁺>NH₄⁺>K⁺~Cs⁺, что находится в полном соответствии с их способностью гидратироваться и за счет этого раздвигать пространственную сетку ионита, способствуя поглощению воды.

В более поздних работах [33, 47] эти ряды для сульфополистирольных катионитов дополнены расположением двухзарядных ионов, отличающимся при разных давлениях пара. При $p/p_0 > 0.95$ основную роль начинают играть не гидратационные, а осмотические свойства противоионов, то есть число осмотических частиц и связанное с ним количество «свободной» воды, поглощенное ионитом. Поливалентные ионы способны взаимодействовать с фиксированными ионами соседних цепей, то есть в процессе сорбции

участвует как бы меньшее число активных центров, что приводит к уменьшению величины сорбции. Таким образом изотермы сорбции Ca^{2+} и Fe³⁺-форм при $p/p_0 \rightarrow 1$ проходят ниже, чем для K⁺- и Na⁺-форм. Однако все эти закономерности имеют место лишь у тех ионитов, у которых степень сшивки не превышает 20%, так как в противном случае все различия в формах изотерм нивелируются [70, c.21-34].

Кроме того, достаточно давно замечены и изучаются термические эффекты взаимодействия полимер – растворитель. Еще в 1874 г. Дювернуа [71] заметил, что при растворении в воде гуммиарабика и декстрина температура смеси повышается на 1,0-1,5 °C. Первая попытка оценить количество жидкости, связываемое 1 г вещества с выделением теплоты, была сделана Г. Родевальдом при изучении набухания крахмала в воде [61, 72, 73].

В работах [46, 52, 74, 75] авторы объяснили перегибы на изотерме сорбции паров воды образованием монослоя воды (гидратация сульфогрупп у сульфокатионитов, а также катионов) – первый перегиб; и капиллярной конденсацией после второго перегиба. Между точками перегиба идет гидратация активных центров. В [76] методом термографического анализа подтверждено, что первые порции воды поглощаются с выделением тепла и контракцией¹ системы, а последующие (собственно набухание) без них.

Так же, давно известна и неаддитивность смешения полимеров с водой. Первые же опыты по набуханию белков, проведенные в 1870 г. Г. Квинке, показали, что объем студня после набухания меньше, чем сумма объемов сухого вещества и растворителя [77]. Это явление подробно изучал Х. Людекинг [78] по изменению плотности водных растворов желатина, крахмала и других веществ. Он установил, что контракция увеличивается с повышением концентрации высокомолекулярного соединения.

¹ Контракция (сжатие)—эффект уменьшения объема раствора по сравнению с суммой объемов растворителя и растворенного вещества.

Эти данные позволили обнаружить как наличие сильных взаимодействий полимера с водой, так и то, что только часть воды сильно взаимодействует с полимером. В работах С. М. Липатова и С. И. Меерсон, В. А. Каргина и А. А. Тагер [29, 79 80, 81] было установлено, что набухание полимеров в общем случае следует рассматривать как сложный процесс сольватации молекул высокомолекулярного соединения и диффузионного проникновения молекул низкомолекулярной жидкости между цепями полимера. На первой стадии идет взаимодействие молекул растворителя с молекулами полимера, что изменяет конфигурацию последних. Это приводит, в свою очередь, к изменению взаимодействий различных групп полимера между собой, к увеличению объема и давления в системе. Дальнейшее поглощение, не сопровождающееся выделением тепла, они рассматривали как осмотический процесс, зависящий от температуры.

Самопроизвольное набухание сопровождается уменьшением свободной энергии системы и зависит как от энергии связи различных групп в молекулах полимера и их взаимодействия с растворителем, так и от энтропии системы. Авторы предложили учитывать как энергию сольватации различных участков полимера (полярных и неполярных), так и энергию связывания частиц в них.

Состояние равновесия при набухании аморфных полимеров отвечает равенству химических потенциалов низкомолекулярной жидкости в чистом виде и в набухшем полимере. При ограниченном набухании образуется гель, при неограниченном – раствор полимера. В этом смысле можно говорить об аналогии между растворением высокомолекулярных соединений и смешением низкомолекулярных жидкостей.

Хотя научной В современной литературе существуют некоторые разночтения В использовании терминов «гель» И «студень» (ряд исследователей понимает под ними различные по природе и свойствам структуры [82, 83]) мы в данной работе придерживались точки зрения А.А. Тагер [26, стр. 303] и полагали оба эти термина синонимами, подразумевая под ними концентрированные истинные растворы полимеров.

1.2.1 Набухание полимеров в паре и жидкости (эффект Шрёдера).

Из общих представлений химической термодинамики кажется очевидным, что состав полимера, набухшего в жидкости и в равновесном паре над ней же, должен быть одинаков. В самом деле, хим. потенциалы растворителя в жидкости и в паре равны, значит и равновесное состояние полимера должно быть одним и тем же. Практически же это оказывается совсем не так. Количество одного и того же вещества, поглощаемое полимером из жидкой среды, всегда больше, чем поглощаемое из насыщенного пара. Впервые это было показано Шрёдером в 1903 г в системе вода – желатина [84], а затем было подтверждено на ряде других систем полимер – растворитель [85—87] и вызывало ряд дискуссий [88, 89].

Шрёдер помещал желатиновую пленку в воду, через 48 часов она сорбировала 1139% воды. Затем эту набухшую пленку он переносил в паровую фазу при той же температуре и через 14 дней содержание воды в желатине снижалось до 343%. Подобный результат получен для агар-агара и, со значительно меньшим эффектом, для фильтровальной бумаги (целлюлоза). При помещении сухой желатиновой пленки в пар равновесие устанавливалось через 7—8 дней, и величина сорбции составляла 40—41%. Но при переносе её в жидкую фазу она быстро набухала до больших величин сорбции. Если желатиновую пластину размещали вертикально: нижним концом в воде, а верхним в паровой фазе, то нижняя часть набухала в значительно большей степени, причем линия раздела была вполне четко обозначена. Также Шрёдер показал, что потеря веса набухшей желатины при перенесении её в среду насыщенного пара не обусловлена стеканием под действием сил тяжести.

Аналогичные эффекты наблюдаются при сорбции воды целлюлозными материалами, шерстью, ПВС и ионообменными слабосшитыми волокнами.

Химический потенциал воды одинаков в жидкой фазе и в насыщенном паре. Следовательно, трудно объяснить различное равновесное состояние желатины в том и другом случае. На первый взгляд это противоречит второму закону термодинамики. Сам Шрёдер связывал наблюдаемый эффект с неточностью эксперимента – колебаниями температуры [88]. Маловероятно, однако, чтобы различия температур в фазах превышали единицы градусов, и в свою очередь, маловероятно, чтобы столь небольшие изменения температуры приводили к различию в набухании три, а то и двадцать раз. Другие авторы связывали его с невозможностью достижения абсолютно насыщенного пара [85], ошибками экстраполяции изотерм (позже эта версия не подтвердилась [90]), не учетом поверхностного натяжения [86] и т.д.

В работе [89] Тагер с сотр. выдвинули предположение, что данный эффект связан с наличием пор в полимере, которые заполняются жидкостью, но не заполняются паром. Авторы исследовали поглощение паров органических растворителей несколькими пористыми и не пористыми полимерами и нашли, что количество сорбированного адсорбтива зависит от фазы, в которой находился полимер, только для пористых адсорбентов сорбирующих «плохие» растворители. Из этого был сделан вывод, что эффект Шредера суть незавершенная (не дошедшая до окончательного равновесия) капиллярная конденсация и наблюдается только для сорбции пористыми адсорбентами растворителей, не вызывающих набухания полимерного сорбента.

Предложенное объяснение, очевидно, не удовлетворительно, поскольку Шредером рассматриваемый эффект описан как раз для **непористого** адсорбента, набухающего в парах **хорошего** растворителя с очевидной перестройкой структуры при сорбции. Не объясняется также различие объемов полимера, набухшего в растворителе и в равновесном паре и наблюдавшееся Шредером изменение его объема при переносе из жидкости в пар. Вероятно, авторы [89] вообще не наблюдали изменение объемов полимера при сорбции, оценивая последнюю только весовым методом.

Гребенников в своей работе [91] объясняет эффект Шредера тем, что в паре на поверхности полимера не образуется нормальной жидкой фазы. Вода в возникающей на поверхности пленке отличается по свойствам от воды в объемной фазе и скорее относится к классу тонких пленок. В результате в паровой фазе не может проявиться как таковое осмотическое давление, а поверхностная пленка оказывает на твердую подложку расклинивающее давление, т.е. производит эффект, обратный давлению набухания.

Корректность такого подхода вызывает сомнения. Во-первых, расклинивающее давление вводится Дерягиным [92, стр. 298] как давление, препятствующее сближению поверхностей макрофаз, образующих пленку. Давление препятствует утончению пленки, а не уменьшению ее площади. В данном же случае со стороны макрофаз нет очевидных препятствий для пленки. Во-вторых, увеличения толщины автор, хотя И приводит термодинамическое обоснование возможности различного набухания в паре и В жидкости, не подтверждает его количественным соответствием наблюдаемых величин набухания с предсказываемыми его моделью.

Второе возможное объяснение, даваемое Гребенниковым эффекту Шредера – гидростатическое давление. Автор обращает внимание на то, что набухание полимеров определяется не на поверхности растворителя, а на глубине 5—10 см, поглощение же адсорбтива полимером существенно зависит от давления.

Однако и эта гипотеза кажется спорной, поскольку плохо согласуется с данными, приведенными автором в его же работе. Глубина 5—10 см соответствует давлению в 0,5—1кПа (для воды), набухание образца целлюлозы в паре (P=4.2 кПа) – 0,61 г/г, в жидкости, на глубине 5 см (P=4.7 кПа) – 0,8 г/г (прирост 33%), а в жидкости под давлением P=14 кПа – 0,93 г/г, т. е. увеличение давления на 10 кПа (метр водяного столба) приводит к увеличению сорбции всего на 13%! А с увеличением давления до 100 кПа

сорбция возрастает всего до 1,04 г/г. Объяснения этому автор не дает. Количественного подтверждения того, что небольшие изменения давления могут привести к резкому увеличению сорбции в рамках рассматриваемой автором осмотической теории сорбции, автор также не приводит.

Интерес к «парадоксу Шрёдера» не ослаб и в настоящее время, что связано с активными исследованиями набухаемости и транспортных свойств мембран, применяемых в топливных элементов. Однако, не смотря на значительное число работ, природа парадокса так и остается без должного объяснения. Некоторые авторы [93, 94] и сейчас ограничиваются лишь фиксацией самого эффекта и его величины на изучаемых объектах, не пытаясь дать ему объяснений. Ряд исследователей [95, 96] не обнаруживают в своих опытах разницы в набухании полимеров в воде и паре и, соответственно, никакого парадокса (что интересно – на тех же объектах). Но существуют и попытки адаптировать известные термодинамические модели, так, чтобы они позволяли объяснить и описать эффект Шрёдера.

В работе С. Валиерес и сотр. [97] подтверждено не только существование парадокса Шрёдера, но и его обратимость (как минимум, на исследованных ими силиконовых резинах). Кроме того, на основании проведенных экспериментов, они утверждают, что для проявления этого эффекта нет необходимости в наличии пор в образцах полимеров, равно как и химической (ковалентной) сшивки цепей. Авторы указывают, что уравнение Фенкеля – Флори _ Рехнера [98, 99], определяющее зависимость активности растворителя, $a_{\rm p}$, от его объемной доли $\phi_{\rm p}$, в геле, при некоторых значениях параметров может дать два значения ϕ_p для $a_p=1$. Одно значение может соответствовать равновесию с паром, другое – равновесию с жидкостью, и полимер попадает в одно из них, в зависимости от того, по какому пути двигался. Однако в работе нет внятного физического объяснения этому эффекту, а совпадение с экспериментальными данными по набуханию не более чем приблизительное. Это не позволяет уверенно утверждать, что упомянутый эффект «петли Ван-дер-Ваальса» не является артефактом модели. Авторы работы связывают его с образованием кластеров в полимерах, однако и сами не претендуют на исчерпывающий характер, как самого объяснения, так и термодинамического описания, ограничиваясь надеждой, что «...эта коллекция экспериментальных наблюдений и предварительных теоретических интерпретаций стимулирует обсуждение в мембранном сообществе этой важной теоретической и практической проблемы».

В своих работах П. Чой и Р. Датта [100, 101] предлагают модель набухания для политетрафторэтиленовых мембран типа Nafion. Модель по своим основным положениям близка к осмотической модели (см. главу 1.2.3.2), однако имеет существенное дополнение – вода в мембране рассматривается как находящаяся в порах полимера, радиусом 2—4 нм (существование которых экспериментально подтверждено).



Рис. 7. Схематическое представление поглощенного растворителя в поре, когда мембрана находится в контакте с паровой фазой.

По представлениям авторов, равновесное набухание мембраны обусловлено балансом сил: давления набухания (Π_s), упругостной реакцией полимерной матрицы (Π_M), и силами поверхностного натяжения на границе вода – пар (Π_{σ}).При этом активности воды в мембране ($\overline{a}_w^{\mathcal{H}}$) и внешней фазе (a_w) соотносятся как:

$$\ln \frac{\overline{a}_{w}^{\mathcal{H}}}{a_{w}} = -\left(\frac{\overline{V}_{w}}{RT}\right)\Pi_{S}$$
(1)

где \overline{V}_{w} – парциальный мольный объем воды.

При равновесном набухании мембраны в жидкости, раствор в поре находится под действием давления набухания и упругих сил матрицы, уравновешивающих друг друга.

$$\Pi_{S} = \Pi_{M} \tag{2}$$

При набухании же в паре, к действующим на жидкость в поре силам добавляется поверхностное натяжение на границе жидкость пар (рис. 7) и отношение становится иным:

$$\Pi_{S} = \Pi_{M} + \Pi_{\sigma} \tag{3}$$

причем П_{*σ*} определяется по уравнению Юнга – Лапласа:

$$\Pi_{\sigma} = -\frac{2\sigma\cos\theta}{r_p} \tag{4}$$

где σ – поверхностное натяжение, θ – угол смачивания, r_p – радиус поры. Малые размеры пор (2—4 нм) при таком подходе позволяют объяснить заметное влияние поверхностных явлений на активность воды в мембране и, соответственно, общее набухание полимера. И действительно, в своей модели (из восьми параметров которой только 2—3 можно назвать подгоночными) авторам удается не только описать изотермы набухания мембраны в паре, но и предсказать количественно дополнительное ее набухание при переносе в воду (т.е. эффект Шрёдера).

В месте с тем, в модели есть несколько особенностей, которые делают ее если не совсем нефизичной, то, как минимум, ограниченно применимой. Вопервых, в модели предполагается, что мениски в порах выпуклые, т. е. угол смачивания >90°. Это предположение допустимо для относительно гидрофобных перфторированных мембран, но не для гидрофильных полимеров, типа желатины, ПААм, ПВС, сульфополистирола, и др., у которых θ для воды принято считать ~ 0°. Кроме того, эффект Шрёдера наблюдается и для пар неполярный полимер – неполярный растворитель, где θ почти всегда << 90°. Во-вторых, модель построена как баланс сил, но, при внимательном ее рассмотрении, возникают сомнения в том, что авторы верно учитывают их вклад в хим. потенциал воды. Из рис. 7 следует, что при равновесии в паре силы поверхностного натяжения и силы упругости матрицы, в данном случае, действуют на жидкость в капилляре с разных сторон и уравновешивают друг друга. То есть, лапласовское давление должно быть равно давлению упругих стенок поры и давлению в жидкости! По этому, в уравнении (2) никак не может стоять сумма осмотического и поверхностного давлений, а выглядеть оно должно как равенство:

$$\Pi_{S} = \Pi_{M} = \Pi_{\sigma} \tag{5}$$

В-третьих, такая модель не способна объяснить всех явлений, наблюдаемых при взаимодействии полимеров с водой. Например, аномалий изменения объема макропористых полимеров при сушке, наблюдавшихся в [102], или значительного различия транспортных свойств мембран набухших в воде и в паре отмеченных в [103—109].

А. Вебер и Дж. Ньюман [110, 111] предлагают рассматривать набухшие в воде мембраны типа Nafion как структуры состоящие из инертной тетроафторуглеродной матрицы, кластеров из гидратированных суьфогрупп и каналов связывающих эти кластеры между собою. Они предположили, что в распределение сульфогрупп в мембране не равномерно. Большая их часть распределена полимеру компактными группами, образующими ПО высокогидрофильные «кластеры», устроенные как обратные мицеллы. Меньшая часть сульфогрупп распределена в полимере в виде относительно редких цепочек, соединяющих «кластеры» и образующих проводящие «каналы». Поверхность каналов предполагается существенно менее гидрофильной, чем поверхность кластеров.









Рис. 8. Эволюция структуры мембраны, как функция влагосодержания, *n_w* (моль воды на моль сульфогрупп) по [110]. Разрез мембраны. Серая область – фторуглеродная матрица, черный – привитые сульфогруппы, светло-серый – жидкая вода, точечные линии – коллапсировавшие каналы.

При набухании мембраны в паре вода локализуется исключительно в «кластерах». Малого количества сульфогрупп в «каналах» хватает, для обеспечения транспорта воды от поверхности к «кластерам» и между ними, но их недостаточно для того, чтобы придать «каналам» достаточную

гидрофильность и удержать в них заметное количество воды. «Каналы» находятся в «схлопнувшемся» состоянии, в них нет просвета. С увеличением обводненности мембраны возрастает и ее гидрофильность, причем не только в области «кластеров» но и в «каналах» тоже. Наконец, при помещении мембраны в жидкую воду рост гидрофильности, складываясь с несколько повышенным давлением приводят к тому, что в каналах образуется просвет,

который немедленно заполняется водой. При этом, по сравнению с водой в «кластерах», вода в «каналах» очень слабо сольватирована, из-за малого содержания в них полярных групп. Практически эта вода неотличима по свойствам от чистой воды снаружи мембраны.

К сожалению, модель описана авторами в основном феноменологически и термодинамика набухания в работе практически не рассматриваются. Они уделяют значительно большее внимание рассмотрению и описанию изменений транспортных свойств мембран при переносе их из паровой фазы в жидкую. Экспериментально известно, что при этом меняется не только объем мембраны, но и ряд транспортных свойств (протонную проводимость, кислородную проницаемость и др.) и появление сквозных каналов в мембране позволяет авторам объяснить и описать этот эффект.

В то же время следует отметить и ряд недостатков модели Вебера. Вопервых, предлагаемая структура возможна только в полимерах с относительно низкой удельной емкостью. В противном случае в полимере невозможно выделить объем для нейтральной гидрофобной матрицы, в которой формируются и каналы и кластеры. В частности, сульфированный полистирол невозможно рассматривать как частично инертный к воде полимер.

Во-вторых, рассматривая набухание в воде как заполнение пор с малой гидрофильностью, возможное только при высоких активностях воды, и зависящего в т. ч. от обводнения полимера, становится затруднительным описать эффект Шрёдера в концентрированных растворах, с низкой активностью воды и, соответственно, низким обводнением полимера.

В подавляющем большинстве работ, посвященных набуханию полимеров и эффекту Шредера в частности, авторы рассматривают только начальное и конечное равновесные состояния, не обсуждая путь перехода между ними. С одной стороны это понятно – аппарат термодинамики предназначен для описания равновесных состояний. Кроме того, корректных данных о протекании процессов сушки или набухания – крайне мало. С другой
стороны, такой подход чреват ошибками при построении модели, так как лишает значительной части информации о системе.

Работа А. В Пастухова и В.А Даванкова [102] представляет редкий пример исследования, когда при изучении набухания полимеров авторы сконцентрировались не только на анализе равновесных состояний, но и на протекании процесса установления равновесия.



Рис. 9. Изменение размера гранулы макропористого полимера XAD-4, набухшего в различных растворителях: 1 – диэтиловый эфир, 2 – этанол, 3 – толуол, 4 – хлорбензол, 5 – вода в процессе их испарения из образца, [102].

Исследователи помещали гранулы макропористых полимеров в установку, которая с большой точностью механически измеряла диаметр гранулы при сорбции и десорбции растворителя. В результате было показано, что при сушке гранул макропористых полимеров, пропитанных избытком растворителя, их объем уменьшается не монотонно, а проходит через некоторый минимум (рис. 9). Авторы объясняют такое поведение явлениями капиллярной контракции в макропорах полимеров. Они предположили, что жидкость в порах, испаряясь, втягивается в них, образуя вогнутый мениск, что приводит к понижению давления в поре и стягиванию ее стенок. При этом размер гранулы уменьшается. После достижения некоторого пограничного давления, когда сила реакции стенок полимерной поры превышает давление создаваемое мениском, поверхность жидкости окончательно втягивается в пору, а пора «раскрывается», что приводит к увеличению размеров гранулы.

Данная работа является хорошим экспериментальным примером того, что капиллярные явления даже в относительно крупных (0.1—1мкм) порах могут зримо сказываться на размерах сильно сшитых полимеров (а макропористые полимеры в массе своей значительно жестче, чем гелевые). Представления о капиллярной контракции могут вполне удовлетворительно объяснить причины коллапса «каналов» в мембране в модели Вебера и Нюмана. Так же как и они, Даванков и Пастухов фактически постулируют существование в полимере пор с мягкими стенками. Очевидно, что чем меньше будет размер пор в полимере и чем меньше будет его сшивка, тем при меньшем общем влагосодержании пора в нем «раскроется». При достаточно малых степенях сшивки и малых порах «раскрытия» поры может вообще не произойти – стенки сойдутся так близко, что их склеивание («коллапс» поры) станет более выгодным, нежели образование дополнительных поверхностей раздела.

Таким образом, в своей работе Даванков и Пастухов фактически показали существование на макропористых ионитах эффекта, очень похожего на эффект Шредера (который как раз на пористых телах обычно и не обнаруживали), И дали ему объяснение, которое вполне можно распространить и на гелевые полимеры, если предположить, что между ними нет радикальных структурных отличий (т.е. в гелевых полимерах имеют место мягкими стенками). К сожалению, методика поры с проведенного эксперимента не позволяет точно определить условия, в которых происходит аномальное изменение объема, чтобы уверенно поставить знак равенства между «аномальным десвеллингом» и «эффектом Шредера». Однако, учитывая характерные размеры макропор в таких полимерах (>1 мкм), возможное снижение давления паров над образцами в момент аномалии должно быть пренебрежимо мало ~ 0,001%.

1.2.2 Модели строения водных гелей полимеров.

Существует несколько подходов к описанию строения и поведения набухших в воде полимеров. Чаще всего, это попытки заимствования и адаптации распространенных моделей строения из химии ВМС или обычных растворов, реже – коллоидной химии с разной степенью успешности.

Г. Браун показал [112, с.419-428], что сорбция воды неполярными полимерами низка и описывается теорией Флори – Хаггинса, а в случае полярных полимеров возрастание сорбции с увеличением относительной влажности происходит значительно более резко, чем по этой теории, так как последняя не учитывает ни кластерообразования молекул воды, ни их специфического взаимодействия с ионогенными группами. Автор предложил описывать сорбцию воды двухпараметрическим уравнением в предположении, что существуют два типа сорбционных центров: полимерная молекула и комплекс полимер-вода, причем при бесконечном разбавлении остается лишь первый:

$$\frac{1}{\varphi} = k_1 \frac{1}{p} - k_2, \tag{6}$$

где φ – объемная доля поглощенной воды, p – давление паров воды, k_1 и k_2 – коэффициенты. При k_2 =0 уравнение (6) переходит в уравнение Генри, при k_2 <0 оно соответствует уравнению Лэнгмюра, а при k_2 >0 – характеризует процесс кластерообразования. Однако данная модель малопригодна для описания сорбции воды гидрофильными полимерами.

В 1955 г. Е. Глюкауф и П. Китт [цит. по 49] описали поглощение воды как процесс образования набора гидратов, отличающихся как содержанием воды, так и прочностью связей. Получив зависимость числа молей поглощенной воды на единицу массы ионита от ее активности, авторы, однако, не объяснили причин ограниченного набухания.

В работах Г. Грегора [57, 113, 114] утверждалось, что решающее влияние на набухание ионитов оказывает способность ионов к сольватации, поэтому в предложенной ИМ модели автор рассматривал не просто ионы, а сольватированные подвижные ионы и «свободный» растворитель. Цепи представлены упругими пружинами, поэтому полимера ΗИ энергия взаимодействия соседних участков цепи, как у Липатова и Меерсон, ни энтропийный фактор (Флори) не учтены. Силами, которые определяют равновесие, являются осмотические и упругие. Из-за разности осмотических давлений во внешнем растворе и в ионите при их контакте в поры ионита начнут перемещаться ионы, увеличивая размер пор и растягивая при этом упругие пружины. Равновесие наступит при равенстве этих сил. В растворах электролитов степень набухания ионитов также меньше, чем в воде [59, с.51], из-за уменьшения разности осмотических давлений внутри зерна и во внешнем растворе. Модель, однако, не объясняет избирательной сорбции и аномалий, вызванных образованием химических связей или ионных пар.

В более совершенной модели Лазара – Грегора учитываются, помимо осмотических и упругих, силы электростатического отталкивания ионов в самом ионите. Вводя ряд допущений, авторы получили сложные уравнения, имеющие только численные решения, которые, тем не менее, удовлетворительно объясняют экспериментально наблюдаемые изменения в степенях набухания ионита в зависимости от концентрации раствора и природы противоионов, а также уменьшение коэффициента активности с разбавлением раствора [115].

В 1956 г. Райс С. и Гаррис Ф. [116, с. 120-121, 117, 118] рассматривали иониты как гели полиэлектролита, образованные цепями из гибко соединенных жестких заряженных сегментов. При таком подходе не учитываются ни механическая упругость матрицы, ни осмотические силы.

факторами, влияющими на свойства ионитов, являются Основными энтропийный фактор (учитывающий число мест. заполненных противоионами, и количество противоионов; от их соотношения зависит селективность ионита) и энергия смешения Гиббса ионита с раствором. Энергия смешения Гиббса состоит из трех частей: энергии Гиббса образования ионных пар между фиксированным ионом и противоионом (не является функцией объема, а только числа этих пар); затем энергии Гиббса, определяемой числом возможных конфигураций матрицы (рассчитываеся по теории Флори с двумя допущениями: независимость от заряда матрицы и отсутствие механического натяжения в безводном ионите); а также энергии Гиббса распределения ионных пар между активными группами, противоиона характеризуемого присоединением каждого ИЗ числа образовавших ионные пары к определенной активной группе. Последняя составляющая не основывается на цепной модели и зависит от числа ионных пар и объема ионита.

В модели Качальского А. [119—123] (1948-1957 гг.) заложены те же представления о цепном строении ионита, что и у Райса – Гарриса. Теория развита для ионитов с малым числом поперечных связей, она учитывает взаимодействие между фиксированными ионами одной цепи, а межцепные взаимодействия не учитывает также, как и образование ионных пар. С ее помощью можно рассчитать средние коэффициенты активности в ионите, следовательно, и адсорбцию электролита. Ее недостаток состоит в том, что функция распределения для расстояния между двумя сегментами заряженной цепи совпадает с таковой для незаряженной цепи, а это приводит к преувеличению роли электростатического отталкивания. В работах Е. М. Кузнецовой [124, 125, 126] сделана попытка описать сорбцию воды сшитым полиэлектролитом с использованием модели сильного электролита, предложенной автором ранее [127]. На основании этой модели было получено выражение для теоретического расчета осмотического коэффициента [128], которое автор применяет для определения разности стандартных значений химических потенциалов в воде и СПЭ ($\Delta \mu_w^o$). Эта величина (вместе с активностью воды во внешнем растворе) впоследствии используется для того, чтобы найти мольные доли воды в СПЭ. При этом достигается хорошее совпадение расчетных величин с экспериментальными. Один из существенных выводов работ Е. М. Кузнецовой состоит в том, что ионная форма СПЭ не влияет на величину $\Delta \mu_w^o$, которая является функцией диэлектрической проницаемости внутреннего раствора.

Гантман А. И. [129] для описания процессов ионного обмена, необменной сорбции и влагопоглощения разработал комплексную модель в виде системы уравнений, решаемых численными методами. Параметры модели – константы равновесий, коэффициенты гидратации, модуль упругости. Процесс поглощения гидратационной воды ионитом представлен в виде каскада квазихимических реакций. Взаимодействие ионита с раствором автор условно разбивает на следующие стадии: диссоциация электролита и ионогенных групп и перенос ионов между ионитом и раствором. Гибкость предложенной модели позволяет с хорошей точностью описывать разнообразные изотермы ионного обмена и сорбции воды.

В большинстве своем модельные представления при описании равновесия фазы полимера с водой или водным раствором не обсуждают вопрос о положении границы между фазами. Кажется очевидным, что зерно ионита и есть фаза полимера, и граница проходит по его поверхности и в общем случае видна не вооруженным взглядом. Однако с подходом квазигомогенного строения зерна набухшего полимера согласны далеко не все исследователи, так как некоторые из наблюдаемых эффектов, в частности особенности необменной сорбции электролитов ионитами и различное набухание в воде и в насыщенном паре в рамках этой модели количественно описать не удаётся.

Иной подход предложил Архангельский Л. К. [116, с.151-155]. Он предположил, что зерно ионита в растворе является гетерогенным, т.е. состоит из собственно набухшего ионита и внешнего раствора в «порах» ионита. Фазу ионита ОН представлял виде водного раствора В соответствующего мономера (сохраняющего, однако, свою форму), помещенного в поле действия обобщенных сил (напряжение деформации, напряженность электрического поля, сила поверхностного натяжения).

Архангельский показал, что количество воды, сорбированное одной функциональной группой ионита, изменяется в зависимости от активности воды в растворе точно так же, как изотерма сорбции воды для этого ионита, снятая изопиестическим методом. Его расчеты совпадали С экспериментальными результатами в широком диапазоне концентраций, когда дело касалось равновесия катионитов с электролитами, но он не смог описать взаимодействия анионитов с кислотами. Хотя собственно эффект Шредера в работах Архангельского не обсуждался, его модельные представления предполагают несовпадение видимой границы зерна полимера с положением реальной границы раздела раствор полимера – вода. Таким образом, донабухание полимера в жидкости является кажущимся и не приводит к изменению концентрации раствора полимера. В результате противоречия эффекта Шредера с термодинамикой равновесных состояний не возникает.

1.2.3 Термодинамическое описание взаимодействия сшитых полиэлектролитов с водой.

В данном разделе мы рассмотрим некоторые распространенные модельные подходы к термодинамическому описанию взаимодействия полимера с растворителем в том частом случае, когда не происходит ионного обмена и сорбции электролита, а только сорбция воды. А также покажем их связь с гетерофазным подходом к описанию строения гранулы полимера и сорбции воды, развиваемым Н.Б. Ферапонтовым.

1.2.3.1 Неосмотический подход.[130]

Состоянию равновесия в системе соответствует ситуация равенства химических потенциалов для всех компонентов, находящихся одновременно в фазе полимера и во внешней фазе. В рассматриваемом нами случае равновесия в системе полимер – вода такой компонент всего один – вода. Таким образом, равновесие гидрофильного полимера с водой и водяным паром описывается следующим уравнением:

$$\widetilde{\mu}_{w}^{0} + RT \ln f_{w} = \mu_{w}^{0} + RT \ln a_{w} = \overline{\mu}_{w}^{0} + RT \ln \overline{a}_{w}$$
(7)

где $\tilde{\mu}_{w}^{0}$ – стандартный хим. потенциал воды в паре (хим. потенциал водяного пара, ведущего себя как идеальный газ, при давлении 1 бар и T=298K), μ_{w}^{0} – стандартный хим. потенциал воды в жидкости (хим. потенциал чистой воды при давлении 1 бар и T=298K) и $\bar{\mu}_{w}^{0}$ – стандартный хим. потенциал воды в полимере (хим. потенциал воды в полимере, равновесном с чистой водой при давлении 1 бар и T=298K), а f_{w} – летучесть воды в паре, a_{w} и \bar{a}_{w} – активности воды во внешнем растворе и в полимере соответственно. Для небольших температур и давлений различиями в поведении реальных и идеальных газов можно пренебречь и, следовательно, $f_w \approx p$ (где p – парциальное давление водяного пара). Тогда:

$$\widetilde{\mu}_w^0 + RT \ln p_0 = \mu_w^0 \tag{8}$$

$$\widetilde{\mu}_{w}^{0} + RT \ln p = \mu_{w}^{0} + RT \ln a_{w}$$
(9)

и, следовательно,

$$\frac{p}{p_0} = a_w \tag{10}$$

где *p*₀ – парциальное давление насыщенного водяного пара над чистой водой при давлении 1 бар и T=298K.

Поскольку, по определению $\overline{\mu}_{w}^{0} = \mu_{w}^{0}$ (11)

$$\frac{p}{p_0} = a_w = \overline{a}_w \tag{12}$$

Рассмотрим процесс переноса одного моля воды из чистой воды или насыщенного пара в бесконечное количество ионита с активностью воды \overline{a}_w при постоянных температуре и давлении. Изменение энергии Гиббса (ΔG) в таком процессе равно:

$$\Delta G = \overline{\mu}_{w}^{0} + RT \ln \overline{a}_{w} - \mu_{w}^{0} = RT \ln \overline{a}_{w} = RT \ln a_{w}$$
(13)

Откуда следует:

$$\Delta G = RT \ln a_{w} = \left(\frac{\partial G^{o \delta u}}{\partial n_{w}}\right)_{P,T,n_{i} \neq n_{w}}$$
(14)

Полученная величина является дифференциальной (парциальной) энергией Гиббса переноса воды. Учитывая изменение состава ионита и энергии Гиббса в процессе сорбции воды, для объема сухого полимера, содержащего один моль полярных групп, равновесную энергию сорбции n_w^i молей воды можно записать следующим образом:

$$\Delta G(n_w^i) = \int_0^{n_w^i} \left(\frac{\partial G^{o \delta u_i}}{\partial n_w}\right)_{P,T,n_i \neq n_w} \cdot dn = RT \int_0^{n_w^i} \ln a_w(n_w) \cdot dn_w$$
(15)

Поскольку $\lim_{x\to 0} [\ln x] \to -\infty$, то вычисление интеграла (15) затруднительно.

Для упрощения расчетов его интегрируют по частям:

$$\int_{0}^{n_{w}^{i}} \ln a_{w}(n_{w}) \cdot dn_{w} = \ln a_{w}(n_{w}^{i}) \cdot n_{w}^{i} - \int_{0}^{n_{w}^{i}} n_{w} \cdot d \ln a_{w}(n_{w}) =$$

$$= \ln a_{w}^{i} \cdot n_{w}(a_{w}^{i}) - \int_{-\infty}^{\ln(a_{w}^{i})} n_{w}(a_{w}) \cdot d \ln a_{w}$$
(16)

подставляя (16) в (15), приходим к следующему равенству:

$$\Delta G(n_w^i) = RT \ln a_w^i \cdot n_w(a_w^i) - RT \int_0^{a_w^i} \frac{n_w(a_w)}{a_w} \cdot da_w$$
(17)

Отсюда очевидны как уравнение для определения энергии Гиббса сорбции n_w молей воды (от n_w^i до n_w^j) одним молем полярных групп с изменением активности воды в ионите от a_w^i до a_w^j :

$$\Delta G_j^i = \Delta G(n_w^j) - \Delta G(n_w^i) = RT \left[\ln a_w^j \cdot n_w \left(a_w^j \right) - \ln a_w^i \cdot n_w \left(a_w^i \right) - \int_{a_w^i}^{a_w^j} \frac{n_w \left(a_w \right)}{a_w} \cdot da_w \right], \quad (18)$$

так и уравнение для расчета т.н. стандартного изменения энергии Гиббса при набухании 1-го моль экв. ионита от сухого состояния до равновесия с чистой водой:

$$\Delta G^0 = RT \ln 1 \cdot n_w (1) - RT \int_0^1 \frac{n_w(a_w)}{a_w} \cdot da_w = -RT \int_0^1 \frac{n_w(a_w)}{a_w} \cdot da_w$$
(19)

Следует обратить внимание на то, что в уравнениях (15—19) не фигурируют активности воды в фазе ионита, а фигурируют активности воды во внешней фазе, что существенно упрощает расчет ΔG . Может показаться, что вышеописанные уравнения не учитывают природу полярных групп,

структуру полимерного каркаса и степень сшивки в ионите. Это не совсем так. Принято считать, что эти влияния учитываются коэффициентами активности воды в ионите.

Такой подход к описанию термодинамики набухания полимеров строг, универсален и довольно удобен для расчетов термодинамических функций набухания и ионного обмена. Однако он не лишён некоторых недостатков. Так как вся специфика взаимодействий вода – ионит «спрятана» в коэффициентах активности воды, то для каждого ионита концентрационную зависимость этих коэффициентов необходимо определять отдельно. Предсказать. как изменение параметров полимера повлияет на его взаимодействие с водой – проблематично.

1.2.3.2. Осмотический подход.

Явно учесть влияние сшивки и вообще полимерного каркаса на поведение воды в полимере можно только, вводя в описание системы некие модельные представления о строении набухшего полимера и влиянии, оказываемом им на растворитель и механизмах взаимодействия воды с полимером.

Хорошим примером тому может служить модель Грегора [58, 114], предполагающая, что причиной ограниченного набухания и избирательной сорбции ионитов являются упругие силы деформации полимерного каркаса. Грегор рассматривал ионит в равновесии с растворителем как некую осмотическую ячейку, давление в которой превышает давление во внешней среде на величину π , названную «давлением набухания». Тогда условие равенства хим. потенциалов в обеих фазах записывается следующим образом:

$$\mu_w^0 + RT \ln a_w = \overline{\mu}_w^0 + RT \ln \overline{a}_w + \pi \overline{V}_w$$
(20)

где \overline{V}_w – парциальный мольный объем воды.

Определить величину давления набухания из независимых экспериментов не представляется возможным, поэтому Глюкауфом [131] и Грегором [132]

был разработан метод оценки, базирующийся ee на следующем внетермодинамическом допущении: иониты одинаковой природы, С одинаковым ионным составом и содержащие одинаковое количество воды, но С разным количеством сшивающего агента, с точки зрения термодинамического описания отличаются только давлением набухания. Активности и коэффициенты активностей считают равными и не зависящими от количества сшивки в полимере. При этом полагалось, что для несшитого полимера давление набухания равно нулю.

На практике же, в силу различных причин, в качестве эталона оказалось удобнее использовать полимеры, содержащие незначительное количество (0,5%) сшивающего агента. Для такого эталонного полимера

$$\mu_w^0 + RT \ln a_w \approx \overline{\mu}_w^0 + RT \ln \overline{a}_w \tag{21}$$

В качестве стандартного хим потенциала для воды в ионите ($\overline{\mu}_{w}^{0}$) принимается *хим. потенциал воды в растворе линейного полимера, равновесного с чистой водой при нормальных условиях*. Фактически, такая стандартизация близка стандартизации воды как растворителя (чистая вода, или вода в бесконечно разбавленном растворе полимера). Так как $\mu_{w}^{0} = \overline{\mu}_{w}^{0}$, то $a_{w} \approx \overline{a}_{w}$. Полагая, что разница между слабосшитым и линейным полимером невелика, разницей между \overline{a}_{w} и a_{w} в уравнении (19) пренебрегают и считают, что $a_{w} = \overline{a}_{w}$.

Для ионита с любой другой сшивкой \overline{a}_{w} находят из изотерм сорбции для слабосшитого ионита, а давление набухания π – из уравнения (13):

$$\pi V_w = -RT \ln \left(\frac{\overline{a}_w}{a_w}\right) \tag{22}$$

Такой подход позволяет использовать одно универсальное стандартное состояние для однотипных ионитов с разными степенями сшивки (в отличие

от индивидуальных стандартных состояний в предыдущем подходе) и использовать активность воды в полимере как характеристику ее свойств, не зависящую (до некоторой степени) от количества сшивки в полимере.

Представления о давлении набухания являются формальной основой осмотической теории. Ценой небольшого усложнения описания системы появляется возможность, до некоторой степени представить себе, как устроен набухший гель И предсказать его поведение и поведение веществ проникающих в фазу полимера. Однако, принятый авторами подход к определению давления набухания накладывает ряд ограничений на применимость этой модели. Например, далеко не для всех полимеров, возможно получить аналог с незначительным содержанием сшивающего агента. Наилучшие результаты осмотический подход дает для ионитов на стирол-дивинилбензольной матрице, для которых в основном и используется.

Большинство исследователей считает, что давление набухания следует рассматривать как осмотическое давление в моделирующей ионит осмотической ячейке, а не как реальное избыточное гидростатическое давление в фазе ионита по сравнению с раствором. Однако, есть и такие, кто рассматривает π как реальное давление в фазе ионита, обусловленное упругостью матрицы полимера. Причем считается очевидным, что величина давления набухания зависит от степени набухания полимера, поскольку оно обусловлено упругой деформацией матрицы.

По сути, определяемый осмотической теорией член πV_w – лишь некий гипотетический энергетический эквивалент реального воздействия полимера на состояние растворителя в ионите. При этом полагают, что одно и то же изменение хим. потенциала растворителя может быть вызвано и изменением свойств при введении сшивки и некоторым изменением гидростатического давления в фазе ионита, а также комбинацией этих факторов.

Эксперименты, непосредственно обнаруживающие давление набухания, пока не известны¹. Нет также и данных по сравнению модулей упругости Юнга, которые могут быть рассчитаны для ионитов в рамках осмотической модели и измеренных экспериментально, что могло бы служить весомым подтверждением теории Грегора.

Вопрос о реальности давления набухания относится не к области термодинамики, а к области экспериментальной и теоретической физики. Строгая термодинамическая теория может быть построена как для разности давлений в фазах, так и для их равенства.

Два приведенных выше подхода к рассмотрению равновесия в системе полимер – вода можно назвать типичными. Однако они не учитывают факт различного набухания полимеров в воде и паре (эффект Шредера). Вместе с тем само существование этого эффекта ставит под сомнение ценность данных о состоянии полимера, равновесного в контакте с паровой фазой, для описания полимера, равновесного в контакте с жидкостью. Нельзя сказать, что типичные модели отвергают существование эффекта Шредера. Скорее его предпочитают просто не замечать, оговариваясь, что этот эффект, вероятнее всего, обусловлен разностью поверхностного натяжения на границах полимер – воздух и полимер – вода, а для макроскопических объектов вклад поверхностных явлений в общую картину невелик, и им можно безболезненно пренебречь. Это было бы верно, если бы не тот факт, что изменения объемов полимеров при переносе из пара в жидкость могут достигать 2-х и более раз, как это было показано в работе Шредера [84].

¹ Следует понимать, что давление набухания в свободном ионите и давление, оказываемое набухающим ионитом на стенки некоторого сосуда – это не одно и то же. Последнее вполне измеряемо и неплохо исследовано.

1.2.4 Гетерофазная модель гранулы сшитого полиэлектролита.

В данной работе результаты экспериментов рассматривались в рамках гетерогенной модели строения зерна ионита Н. Б. Ферапонтова, введенной в работе [133], а затем развитой в работах [8, 134—136]. Модель по своему смыслу является развитием модельных представлений Архангельского и базируется на следующих внетермодинамических допущениях:

 Набухший полимер рассматривается как водный раствор полярных групп, лишенный текучести и находящийся в поле обобщенных сил (напряжение деформации, напряженность электрического поля, и т.д.). Состав этих сил и их соотношение авторами модели не обсуждаются. Причиной возникновения и существования этого поля называют объемный каркас, образованный полимерной сеткой.

Данное положение, по сути, аналогично представлениям осмотической модели. Однако есть некоторые существенные отличия. Во-первых, влияние сшивки не ассоциируются с «давлением набухания», во-вторых, принимается, что влияние полимерного каркаса на свойства полярных групп и растворителя для данного полимера постоянно и не зависит от степени набухания, ионной формы полярных групп и состава фазы полимера. Несмотря на спорность этого упрощения, экспериментально было показано, что оно оправданно.

 Иониты одинаковой природы, с одинаковым ионным составом и содержащие одинаковое количество воды, но разное количество сшивающего агента, с точки зрения термодинамического описания отличаются только величиной обобщенных сил, действующих на «раствор полярных групп». Величина этих сил, в свою очередь, зависит только от степени сшивки полимера.

Такой подход, в первую очередь, позволяет использовать для расчетов зависимости активности воды от концентрации в растворах мономерных соединений, значительный объем которых накоплен в литературе. Аналогичных данных для полимеров существенно меньше и обычно они менее доступны.

Стандартное состояние для воды в ионите выбирают аналогично осмотической модели (вода в бесконечно разбавленном растворе полярных групп). С учетом всего выше сказанного получают, выражение, аналогичное (22), которое в данной модели будет иметь вид:

$$-RT\ln\left(\frac{\overline{a}_{w}}{a_{w}}\right) = const$$
(23)

Величина $e^{\frac{-const}{RT}} = \overline{a}_w / a_w$ соответствует по смыслу Нернстовской константе распределения, поэтому авторами модели было введено обозначение:

$$K_{w} = \frac{\overline{a}_{w}}{a_{w}}$$
(24)

а величина K_w была названа константой распределения воды.

Анализ изотерм сорбции для распространенных ионитов показал, что отношение \overline{a}_w/a_w можно считать постоянным в широком интервале внешних условий (как минимум в диапазоне p/p_0 0,7—1,0) и не зависящим от его ионной формы и влагосодержания. Также было показано, что для ряда ионитов K_w линейно меняется от степени сшивки полимера [8].

Постоянство величины K_w определено экспериментально и приблизительно. Возможно, её следовало бы назвать «коэффициентом» или «кажущейся константой», но эти два термина предполагают отношения концентраций либо долей. Отношение же активностей (24) формально соответствует именно определению константы.

3. В полимере, набухшем в воде, граница раздела фаз не совпадает с видимой границей геля полимера, часть его объема занимает чистая вода. Количество воды в фазе раствора полимера при этом такое же, как и при сорбции полимером из пара в тех же условиях. Это положение аналогично модели Архангельского и утверждает, что дополнительное набухание полимеров в жидкости (эффект Шредера) является «кажущимся» набуханием, не приводящим к изменению объема фазы полимерного раствора. Как следствие – изотермы сорбции воды, получаемые из пара, вполне отражают состояние воды в полимере, набухшегм в жидкости.

Эта модель была разработана для описания равновесия полиэлектролитов с растворами электролитов (включая смешанные) и учета необменной сорбции. Апробирована она была в основном на ионитах, но может быть использована и для описания гидрофильных полимеров, не имеющих ионогенных групп.

1.3 Методы исследования гелей

1.3.1 Оптическая микроскопия [83]

Оптические методы исследования структуры гелей ограничиваются изучением формы поверхностей скола и анализом мутности. Анализ поверхности скола геля дает в основном информацию о макроструктурах в геле, в частности, позволяя наблюдать слоистость и судить о степени кристалличности. Анализируя рассеивание света в гелях, можно устанавливать размеры частиц второй фазы в геле и их распределение.

Значительное возрастание светорассеяния на поверхностях раздела дисперсий наблюдается в тех случаях, когда размер частиц становится сопоставимым с длиной волны падающего света, т. е. значительно превышает 100 нм. При максимальных размерах частиц до 20—30 нм в видимом свете опалесценция визуально может быть не обнаружена, особенно в системах, у которых показатели преломления образующихся фаз не очень различаются.

Очевидно, что для исследования непрозрачных полимеров метод анализа мутности неприменим, и для окрашенных (а многие промышленные иониты окрашены довольно сильно) – заметно затруднителен. Кроме того, он не может дать количественной информации о соотношении фаз, максимум – полуколичественные оценки.

1.3.2 Электронная микроскопия студней [83]

Очевидным методом для изучения морфологических особенностей студней представляется, на первый взгляд, рассмотрение их в электронном микроскопе, разрешающая способность которого сопоставима с размерами элементов гетерогенной структуры студней. Но на практике все не так просто.

Одной из самых больших трудностей электронно-микроскопического метода исследования студней является сложность препарирования объектов. Легкая деформируемость студней не позволяет получать срезы малой просвечивающей (<0,1 мкм), толщины пригодные для электронной микроскопии. Растворители приходится удалять ИЗ системы путем высушивания образца или последовательного вытеснения нерастворителями. Правда, в некоторых типах электронных микроскопов имеется так называемая «газовая камера», в которой исследуемый образец помещается между двумя пленками из формвара и где поддерживается нормальное или близкое к нормальному давление, что позволяет обходиться без удаления растворителя.

Для получения срезов и сколов пользуются быстрым замораживанием студней; его стараются провести в таких условиях, в которых растворитель переходит в стеклообразное состояние, не кристаллизуясь. После скалывания образца с поверхности скола испаряют часть растворителя в замороженном состоянии и снимают с «вытравленной» таким образом поверхности реплику, которая и изучается с помощью электронного микроскопа.

Сложность этого приема подготовки объектов заключается в том, что очень трудно избежать кристаллизации перед стеклованием для обычных низкомолекулярных веществ. Кристаллизация же растворителя приведет к выделению полимера из равновесного раствора и оттеснению его на границу раздела между образовавшимися кристаллитами растворителя. В работе Белавцевой и Титовой [137] показано, что опасность артефактов появляется при последующих операциях после замораживания, проводящихся обычно при температурах более высоких (~170 K), чем при начальном замораживании (<120 K). Если травление проводится при 120 K, то артефакты отсутствуют.

Более перспективным и относительно свободным от возможного появления артефактов методом получения тонких препаратов студней для просвечивающей электронной микроскопии может служить получение пленок из раствора полимера на поверхности осадителя или на охлаждающей поверхности. Растекание капли раствора на поверхности в большинстве случаев приводит к образованию очень тонких пленок, которые при соприкосновении с осадителем или холодной поверхностью застудневают. Такую пленку толщиной несколько десятков нм можно рассматривать или в газовой камере, или, после высушивания, непосредственно в прямом электронном пучке. Подробности методики и полученные таким путем результаты были описаны в работах: [138—142].

Пленки некоторых студней, полученных в «мягких» условиях, обладают слабо выраженной гетерогенностью (при наблюдении в электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 50—80 кВ). В действительности эти студни гетерогенны, но малое различие в электронной плотности фаз и малые размеры частиц не позволяют удовлетворительно разрешить структуру. Однако применение низковольтной электронной микроскопии в варианте, разработанном Верцнером и Щетневым [143, 144], позволяет констатировать гетерогенность.

Электронно-микроскопические снимки желатиновых студней с отчетливо выраженной гетерогенностью получены в работе Малофеевой и Аверьяновой [145]. Отчетливая гетерогенная структура была выявлена для студней с концентрацией желатины от 10 до 55% в работе Слонимского и сотр. [146]. Однако во всех случаях возникает вопрос о возможных побочных превращениях в студнях при препарировании объекта для электронномикроскопического исследования. Хотя этот метод и способен поставлять ценную информацию о морфологии студней, получить результаты, соответствующие строению студня в нормальных условиях затруднительно. Так же существует и проблема интерпретации получаемых данных: хотя на некоторых образцах и были найдены явные структурные неоднородности, непонятно, следует ли их трактовать как локальные *сгущения полимерных цепей* или как области *концентрирования раствора полимера*, позволяющие говорить о границе раздела фаз.

1.3.3 Спектроскопические методы.

В 70-х годах было проведено детальное изучение взаимодействия отдельных групп полимера с молекулами воды с помощью ИК-спектроскопии пленок, находящихся в контакте с раствором [147, с.49-334, 148]. Было установлено, что при гидратации вокруг ионогенных групп для каждого случая образуется своя сетка гидратных структур, причем существенным отличием гидратной сетки кислот от гидратной сетки солей является наличие в ней избыточных кислотных протонов и образование специфических гидратных протонных структур $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$. Соответственно, в щелочных средах образуются дефект-протонные гидратные структуры $H_3O_2^-$.

Связывание воды в гидратные оболочки приводит к уменьшению ее парциального мольного объема. Это отмечено в работах: [59, с.58] для анионита AB-17 независимо от противоиона, [113] для Dowex-1 и Dowex-2 в Cl⁻, Br⁻, J⁻ и OH⁻ -формах (17,7 мл/моль), [51] для КБ-4, КУ-2х8 и Dowex-50 для различных ионных форм. Уменьшение парциального мольного объема воды подтверждается данными Б. Конвел с сотрудниками [59, с.59].

Установлено, что количество молекул гидратной воды возрастает в рядах: Rb⁺—Li⁺ и Ba²⁺—Mg²⁺, то есть с уменьшением кристаллографического

радиуса, причем при малых степенях гидратации молекулы гидратной воды взаимодействуют как с катионами, так и с анионами. Отмечено, что прочность связи молекул воды с анионами возрастает в ряду:-SO₃⁻<-SeO₃⁻<-SeO₂⁻<-HPO₂⁻ (для натриевых солей). То есть взаимодействие молекул воды с катионами и анионами является взаимозависимым.

С увеличением числа присоединяющихся к катиону молекул воды уменьшается его влияние на каждую из них. С увеличением обводнения полимера ИК-спектры воды в полимере и свободной воды сближаются по форме. После некоторого предела обводнения они становятся не различимы, однако, поскольку такая трансформация спектров – непрерывный процесс, четкую границу между гидратной и не гидратной водой провести невозможно.

Изучение взаимодействия воды с полимерами с помощью ЯMРспецифически спектроскопии показало, часть ee («связанная») ЧТО взаимодействует с полимером, а другая сорбируется как подвижная фаза со свойствами, близкими к свойствам объемной воды, возможно образуя кластеры с помощью водородных связей [112 с.137-149; 149—153]. Последняя при прохождении через 0°С замерзает, теряя свою подвижность, что находит свое отражение в скачкообразном уменьшении сигнала ЯМР. В то же время «связанная» вода не замерзает вплоть до -70° С [154]. Из данных ЯМРспектроскопии [155] следует, что количество «связанной» воды определяется в основном природой противоионов и фиксированных групп, количество «свободной» воды – природой и степенью сшивки матрицы.

Считается, рентгеновские (рентгеноструктурный, что методы рентгенофазовый) малоэффективны для исследования структуры полимерных гелей. Обычно набухшие полимеры пребывают В аморфном или высокоэластическом, то есть малоупорядоченном состоянии, что не позволяет получать отчетливую дифракционную картину. Однако в работе [156] методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что при рассмотрении системы ионит – раствор как двухфазной, состоящей из чистого полимера (перфторированный сульфокатионит) и раствора полимера и воды, по кривой рассеяния рентгеновских лучей можно рассчитать среднеквадратичную флуктуацию электронной плотности, связанную с объемными долями обеих фаз и воды в них. Зная объем повторяющегося звена в полимере, авторы оценили, какая часть боковой цепи образует вторую фазу. Ею оказалась концевая группа полимера (–O–CF₂–CF₂–SO₃⁻ M⁺).

1.3.4 Калориметрические методы

Для оценки количества «связанной» воды применяли термохимический метод определения интегральной теплоты смешения с водой сухого [157] либо набухшего при определенной влажности [26, с.334; 158, с.105-116; 159—161] ионита. В последнем случае установлено, что чем больше содержание воды в исходном образце, тем меньшее ее количество дополнительно поглощается полимером и соответственно меньше энтальпия смешения. В [157] для H^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ - форм катионита КБ-4 показано, что количество «связанной» воды изменяется от 2 до 9 молей на г-экв ионита. В то же время для сильнокислотного катионита КУ-2 в H^+ -форме ее количество примерно в 3 раза больше, чем у КБ-4 в H^+ -форме [159]. Это различие авторы объясняют степенью диссоциации ионита (у КУ-2 она больше).

Сходные результаты были прецизионной получены методом адиабатической калориметрии на карбоксильном катионите СГ-1 (сополимер метакриловой кислоты и диметакрилата триэтиленгликоля) [162]. В работе установлено, что количество «связанной» воды для водородной и натриевой форм СГ-1 не зависит от общего количества содержащейся в образце воды. Кроме того, показано, что содержание воды в ионите (в расчете на граммэквивалент моноионной формы ионита) уменьшается для «связанной» воды в ряду: Na>Co>Mn>Mg>Ca>Zn>Cu>H от 7 до 3 молей, а для «свободной» – в ряду Na>Mg>Ca>Mn>Co>H>Zn>Cu от 16 до 1 моля.

Изменение теплоемкости сухих полимеров с увеличением температуры в интервале 50—400 К линейно при отсутствии структурных изменений [163], поэтому найденные Крыловым Е. А. [162] методом прецизионной адиабатической калориметрии закономерности изменения теплоемкости обезвоженного И влажного карбоксильного катионита СГ-1 вполне укладываются в существующие представления и не противоречат данным ЯМР. Они свидетельствуют о том, что набухшие иониты представляют собой двухфазные системы, состоящие из гидратированного ионита и «свободной» воды, находящейся, в зависимости от температуры, либо в жидком, либо в кристаллическом состоянии.

1.3.5 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Метод ДСК основан на регистрации эндотермы плавления льда [164, 165, 166], образующегося при охлаждении набухших полимеров до температуры <223 К (-50°С). В интервале температур от 273 К до 223 К в твёрдую фазу переходит только вода, находящаяся в свободном состоянии и не входящая в оболочек фиксированных состав гидратных И подвижных ионов. Представленные на рис. 10 эндограммы [165] (по оси абсцисс отложена эффективная теплоёмкость образца мембраны, которую определяют, дифференцируя зависимость температуры нагреваемой мембраны OT количества поглощенной ею теплоты) позволяют рассчитать количество теплоты, поглощенной мембраной при плавлении льда. Сравнение этой величины c эталоном дает возможность оценить количество воды, заполняющей свободные полости в мембране. Количество «связанной» воды представляет собой разность между общим влагосодержанием и количеством воды, находящейся в свободном состоянии (эти величины приведены в таблице 0.2 в г/г сухой мембраны). Далее не трудно найти объемную долю пространства ионита, заполненного свободной водой, т.н. «объемную долю межгелевых промежутков».

Таблица 0.1. Характеристики мембран.

МК-40МА-40МК-41МА-41МФ-4СКМА-102Сульфо- катионитанионитФосфорно кислотныйСильно- основнойПерфтори- рованнаяСильно- основной анионитКУ-2х8(группы: $-NR, -NR_2,$ $-NR_3^+)катионит-NR_3^+)сильно-основной-NR_3^+)анионит-NR_3^+)$	Гетерогенные				гомогенные		
Сульфо- катионитанионит ЭДЭ-10ПФосфорно кислотныйСильно- основнойПерфтори- рованнаяСильно- основнойКУ-2х8(группы: -NR, -NR2, -NR3^+)кислотный катионитосновной анионитрованная сульфо- анионитосновной анионит	МК-40	MA-40	МК-41	MA-41	МФ-4СК	MA-102	
	Сульфо- катионит КУ-2х8	анионит ЭДЭ-10П (группы: –NR, –NR ₂ , –NR ₃ ⁺)	Фосфорно кислотный катионит	Сильно- основной анионит (группы: –NR ₃ ⁺)	Перфтори- рованная сульфо- катионная	Сильно- основной анионит	

связующее – полиэтилен низкого давления



Рис. 10. Эндограммы ДСК для мембран различных типов [165]: 1 – МК-40Л; 2 – МК-40К; 3 – МА-40Л; 4 – МА-40К; 5 – МА-41; 6 – МК-41; 7 – МА-102; 8 – МФ-4СК¹

Возможность достаточно надежного разделения воды, сорбированной ионитом, на «свободную» и «связанную», позволяет с помощью метода ДСК определять суммарные числа гидратации противоионов и функциональных групп (последние локализованы преимущественно в гелевых участках ионообменников) [165]. Из таблицы 0.2 видно, что на одну фосфорно-

¹ Буквы К и Л указывают на природу армирующей ткани (капрон или лавсан)

кислотную группу (мембрана МК-41 в Na⁺-форме) приходится три молекулы связанной воды; числа гидратации тетраалкиламмонийной группы с Cl⁻ ионом в качестве противоиона (мембрана MA-41) и функциональных групп в мембране MA-40 в Cl⁻-форме близки к пяти. Независимо от типа армирующей ткани на одну сульфогруппу с ионом Na⁺ в качестве противоиона (мембрана MK-40) приходится восемь молекул воды.

Марка и тип	Обменная	Свободная	Связанная	Число	Содержа	ние
мембраны ¹	емкость,	вода, г/г _{с.м.}	вода, г/г _{с.м}	молекул	связанной	
	$M\Gamma$ -ЭК $B/\Gamma_{H.M.}$			воды,	воды, %	
				моль/г-экв		
			ДСК		ДСК	КЭП
МК-40Л	1,54	0,362	0,348	7,8	49,0	
МК-40К	1,54	0,311	0,373	7,9	54,5	38,2
МК-41	2,50	0,363	0,234	3,1	39,2	29,5
МФ-4СК	1,32	0,016	0,136	5,0	89,5	
МА-40К	2,27	0,327	0,350	5,1	51,7	
МА-40Л	2,19	0,385	0,352	5,1	48,8	
MA-41	1,44	0,181	0,205	5,6	53,1	14,3
MA-102		0,112	0,007		5,9	

Таблица 0.2. Характеристики воды для ряда ионообменных мембран [165]

ДСК – данные определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. КЭП – данные рассчитаны в работе [165] по экспериментальным результатам работы [167], полученным методом контактной эталонной порометрии.

н.м. – набухшая мембрана, с.м. – сухая мембрана.

Некоторые оценки, сделанные в работе [165], показывают, что форма эндограмм, а, следовательно, и распределение воды по энергетическому состоянию, зависят от природы мембран. В то же время максимумы эндограмм для всех исследованных мембран, исключая перфторуглеродистую мембрану МФ-4СК, лежат вблизи точки плавления чистого льда в температурном интервале (-1)—(-3)°С, что можно интерпретировать как наличие в них воды вне полиэлектролита. Максимум эндограммы для мембраны МФ-4СК приходится на -8°С, что указывает на отсутствие в этих мембранах межгелевых промежутков, заполненных свободной водой.

¹ Буквы К и Л указывают на природу армирующей ткани (капрон или лавсан)

Вторая характерная точка эндотерм (начало подъема кривой при увеличении температуры) отвечает началу плавления льда в мембранах и изменяется в зависимости от типа мембраны в довольно широком интервале температур (243—264 К).

1.3.6 Метод электропроводности.

Косвенно определить объемную долю межгелевых промежутков в полиэлектролитных мембранах позволяет метод, основанный на анализе зависимости удельной электропроводности мембраны от концентрации равновесного раствора. Вблизи точки изоэлектропроводности (где удельная электропроводность мембраны χ^* равна удельным электропроводностям раствора χ и гелевой фазы мембраны $\overline{\chi}: \chi^* = \chi = \overline{\chi}$) χ^* следующим образом зависит от электропроводности составляющих мембрану фаз [168, 169]:

$$\chi^* = \overline{\chi}^f \chi^{1-f}, \qquad (25)$$

где f и (1-f) – соответственно объемные доли гелевой фазы и межгелевых промежутков. Построение экспериментальных данных в координатах $\lg \chi^*$ – $\lg \chi$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен (1-f). Значения объемных долей межгелевых промежутков для различных мембран, определенные таким образом, приведены в табл. 0.3 (стр.67).

1.3.7 Изопиестический метод.

Наиболее часто для изучения сорбции летучих растворителей твердыми телами применялся и применяется до сих пор уже упомянутый выше изопиестический метод. В этом методе навеску образца выдерживают в атмосфере паров растворителя с заранее заданной концентрацией при постоянной температуре до достижения равновесия (постоянства массы во времени). Анализируя изменение массы образца, судят о количестве сорбированного растворителя. Наиболее часто образец помещается в эксикатор, в котором создается заданное постоянное парциальное давление пара адсорбтива и выдерживается в нем до достижения равновесия¹. Время его установления существенно зависит как от свойств образца (степени сшивки, емкости и др.) так и от концентрации паров адсорбтива. Для средних влажностей ($p/p_0 = 0,3-0,7$) и сшивок 6—10% равновесие при сорбции воды устанавливается за 6—8 дней [170], а для сульфокатионитов со сшивкой 1—0,5% - в течение месяца [171]. В сложных случаях на установление равновесия может требоваться до полугода.

Эту проблему пытаются решать, устанавливая в эксикаторе вентиляторы для перемешивания атмосферы и путем откачки из него воздуха. По данным Бойда [54] эти меры сокращают время установления равновесия для средне сшитых ионитов до 4—5 часов. Но их эффективность ставится под сомнение, так оппоненты указывают на существенную роль внутренней диффузии [172] в то время, как усложнение аппаратуры и методик эксперимента, несомненно.

Длительность установления равновесия требует разработки специальных термостатируемых изопиэксикаторов [46, 172]. Периодические взвешивания образцов требуют вскрытия эксикаторов и нарушают равновесие в системе. Решение этой проблемы требует уже роботизированных установок.

Альтернативой эксикаторному методу является получение изотерм сорбции паров в высоковакуумной установке на весах Мак-Бена. Но из-за большей трудоемкости и сложности аппаратуры этот метод не получил широкого распространения и применяется в основном для специальных случаев (небольших навесок образцов или малых сорбционных эффектов).

Особую проблему представляет получение точек изотермы при давлениях адсорбтива близких к давлению насыщения. В таких условиях резко растет вероятность конденсации адсорбтива на поверхности образца. На практике,

¹ Нередко под термином «изопиестический метод» или «изопиестический эксперимент» подразумевают именно этот частный случай его реализации

изучая сорбцию воды полимерами, обычно ограничиваются $p/p_0 = 0,985$. Приводимые в ряде работ значения изотермы при $p/p_0 = 1$ обычно получены экстраполяцией в предположении о монотонности изотермы.

Из-за длительности изопиестических экспериментов и их трудоемкости этим методом получают только несколько точек на изотерме сорбции. Обычно изотермы из 10—20 точек считают достаточно подробными [173]. Большее число – редкость и не превышает 40—50, изотермы с меньшим числом точек (≥5) встречаются значительно чаще и все еще признаются удовлетворительными [58, 174].

1.3.8 Метод контактной эталонной порометрии.

Другим методом, пригодным для исследования набухших ионообменных мембран и (в несколько меньшей степени) ионитов, является предложенный Ю. М. Вольфковичем с соавт. [175—177] метод контактной эталонной порометрии (КЭП). Метод основан на том, что в состоянии капиллярного равновесия по всему объему комплекта контактирующих пористых тел имеет место равенство капиллярных потенциалов, определяющих очередность затопления или осушки пор. Определив равновесную кривую относительного влагосодержания и измерив независимым методом порограмму эталона, авторы [177—179] получили кривые распределения поглощенной воды по радиусам пор для ряда ионообменных мембран. Переход от радиусов пор к энергии связи *А* осуществляется на основе уравнения Лапласа:

$$A = 2\overline{V}\sigma/r \tag{26}$$

где \overline{V} и σ – соответственно парциальный мольный объем и поверхностное натяжение жидкой фазы, r – радиус поры. Нижняя граница применимости этого метода составляет ~1 нм, верхняя – приближается к 10^6 нм.



Рис. 11. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для мембраны МК-40, полученные методами контактной эталонной порометрии (1), ртутной порометрии (2, 4) и сорбции (3) [180].

Рис. 12. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для мембраны МА-41, полученные методами контактной эталонной порометрии в воде (1) и декане (2) и ртутной порометрии (3) [180].

Примеры дифференциальных кривых распределения пор по эффективным радиусам для различных мембран представлены на рис. 11 и рис. 12. Метод позволяет также определять долю пор с радиусом, заключенным в промежутке $r_1 \le r \le r_2$.

В отличие от ДСК, который «чувствует» только свободную воду, метод КЭП позволяет определять содержание воды также и в том интервале энергий связи, который соответствует связанной воде. Принципиальным вопросом установление граничного значения энергии связи *A*. здесь является разделяющего свободную и связанную воду. В работах [167, 177, 181] в качестве граничного значения принимается 1,7 кДж/моль, что соответствует инертной поре радиуса 1,5 нм. Соответствующие результаты представлены в табл. 0.2 и 0.3. Видно, что процентное содержание связанной воды, найденное методом КЭП, меньше, чем методом ДСК. Соответственно метод КЭП дает завышенное (по сравнению с другими методами) значение объемной доли межгелевых промежутков, определяемое по количеству свободной воды. Возможный источник несовпадения данных – неточный выбор граничного значения энергии связи воды *A* [165]. В самом деле, на порограмме КЭП нет характерной точки, соответствующей *r*~1,5 (ср. с рис. 10, в ДСК этому радиусу пор соответствует температура замерзания воды около 261 К [164]). Более того, на участке, отвечающем такой границе, кривая распределения пор по радиусам круто идет вверх, поэтому небольшие колебания величины *A* вызовут заметные изменения в соотношении между «свободной» и «связанной» водой.



Рис. 13. Дифференциальные кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор для гетерогенных мембран и исходных смол [182] 1–MA-41; 2–AB-17; 3–MK-40; 4–КУ-2.

В табл. 0.3 в скобках приведены объемные доли межгелевых промежутков, найденные в [165] с использованием данных КЭП о распределении воды в мембране по энергии связи, но в предположении, что доля связанной воды равна величине, полученной для данной мембраны методом ДСК. Фактически это означает, что пороговое значение энергии связи A принимается несколько меньше 1,7 кДж/моль и соответственно пороговое значение радиуса пор больше 1,5 нм (новые пороговые значения A и r в [165] не приводятся). Из табл. 0.3 видно, что при таком способе расчета имеется хорошее согласие данных КЭП с результатами, полученными другими методами.

Таблица 0.3. Объемные доли межгелевых промежутков, полученные методами ДСК, электропроводности (Э), необменной сорбции электролита (НСЭ) и КЭП [180]

Тип	Объемная доля межгелевых промежутков				
мембраны	ДСК	НСЭ	КЭП	Э	
МК-40Л	0,24			0,26 ±0,04	
МК-41	0,26		0,31 (0,27)		
МФ-4СК	0,02	$0,03 \pm 0,02$		$0 \pm 0,01$	
МА-40К	0,23			$0,20 \pm 0,02$	
МА-40Л	0,26			0,15 ±0,01	
MA-41	0,15		0,36(0,20)	$0,20 \pm 0,03$	
МА-41И			0,35(0,19)	$0,17 \pm 0,04$	
MA-41П	—		0,39(0,17)	0,12 ±0,03	
МК-40К	0,21	0,26 ±0,02	0,28(0,18)	$0,\!17\pm0,\!02$	
MA-102	0,12				
КУ-23 10/60	0,43 ±0,04			$0,\!45 \pm 0,\!08$	

Примечание. Данные в скобках получены [165] с использованием значения доли связанной воды, найденной методом ДСК.

Представляет значительный интерес сравнение порограмм ионообменных смол (КУ-2 и AB-17) [182] и изготовленных на их основе гетерогенных мембран (МК-40 и MA-41), проведенное Н.П. Березиной и коллегами [179]. Авторы обнаружили, что и мембраны и смолы имеют два интервала радиусов пор, на которые приходится основное количество воды: это мелкие поры радиуса 5—20 нм и крупные поры. Интервал радиусов крупных пор в мембранах примерно на порядок сдвинут по сравнению с аналогичным интервалом для смол (~1000 нм для мембранах; в них находится около 20% поглощенной мембраной воды и в области 1000 нм на порограммах имеются локальные максимумы (см. рис. 11—13). Количество воды, содержащейся в крупных порах смолы, гораздо меньше, и соответствующие локальные максимумы слабо выражены (случай КУ-2), либо совсем отсутствуют (AB-17) [182]. Таким образом, можно считать, что микроструктура смол сохраняется при формировании мембран; наряду с ней в мембране образуется вторичная крупнопористая структура, в которую входят в основном зазоры между частицами смолы и полиэтиленом [179].

1.3.9 Метод динамической десорбционной порометрии.

В работах [5, 6] описан принцип получения изотерм десорбции паров в динамическом режиме. Он основан на анализе кинетики сушки образца, проводимой в квазиравновесных условиях. Квазиравновесные условия сушки образца обеспечиваются ограничением скорости испарения из ячейки, в которой находится образец (см. рис. 14). Ячейка размещена на чашке термостатируемых весов и обдувается потоком сухого воздуха для гарантированного удаления паров от ячейки.



Рис. 14. Схема, иллюстрирующая метод ДДП: *h* – высота над уровнем образца, *p*_A – парциальное давление пара адсорбтива.

В изотермических условиях через некоторое время в ячейке с пористым образцом, пропитанным смачивающей жидкостью, устанавливается квазистационарное распределение парциального давления пара жидкости по высоте ячейки, определяемое соотношением скоростей испарения жидкости из образца, массообмена внутри ячейки и удаления паров из ячейки. При относительно малой скорости испарения из ячейки давление паров непосредственно в зоне испарения над образцом близко к равновесному давлению, определяемому количеством адсорбата в образце. При данных условиях проведения процесса скорость испарения из ячейки будет функцией только равновесного давления пара в ячейке над образцом. Таким образом, возможно проводить изотермическую сушку образца, сохраняя над ним равновесное давление пара. Это позволяет получить изотерму десорбции жидкости из образца, анализируя кинетику сушки.

Принципиальной особенностью данного метода получения изотерм десорбции является отсутствие измерения или задания давления паров адсорбтива. Текущее значение p/p_0 в процессе эксперимента определяют по скорости испарения адсорбтива из ячейки. Чтобы избежать необходимости расчета величины давления паров адсорбтива, а также уменьшить вероятную ошибку от неконтролируемого изменения условий эксперимента, используют принцип самокалибровки. Для этого в ячейку с образцом добавляют избыток адсорбтива. До тех пор, пока свободная жидкость не испарится полностью, давление пара в ячейке будет равно давлению над плоской поверхностью p_0 . Ему будет соответствовать максимальное значение скорости испарения из ячейки w_0 . На зависимости скорости испарения от времени, t, тогда имеет место начальное плато. Оно продолжается вплоть до полного испарения жидкости вне образца. Наличие такого плато на экспериментальной кривой является обязательным методическим условием, а величина w_0 – реперным значением для расчета p/p_0 в каждом измерении. Далее, по мере уменьшения количества жидкости в образце величина равновесного давления пара и соответствующая ему скорость испарения из ячейки будут уменьшаться.

Для определения зависимости от текущего значения пара адсорбтива, автор метода воспользовался известной пленочной моделью [183] для задачи об одномерной диффузии пара через неподвижный слой газа. Полагая парциальное давление пара на выходе из ячейки равным нулю, он получил следующее выражение для скорости сушки (в единицах г/с):

$$w \equiv -\frac{dm}{dt} = \frac{p_T DM}{RT} \gamma \ln\left(1 - \frac{p}{p_T}\right),\tag{27}$$

где p_T – общее (барометрическое) давление, p – парциальное давление пара адсорбтива в ячейке, D – коэффициент диффузии пара в бинарной смеси пар – газ, M – молекулярная масса пара, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К, γ – геометрический фактор измерительной ячейки:

$$\gamma = \frac{s}{l + \frac{Ls}{S}},\tag{28}$$

где *S* и *s* – площади сечения соответственно широкой и узкой частей ячейки; *L* и *l* – их высоты (см. рис. 14). Максимальная скорость испарения из ячейки;

$$w \equiv -\frac{dm}{dt} = \frac{p_T DM}{RT} \gamma \ln\left(1 - \frac{p_0}{p_T}\right)$$
(29)

Из выражений (17) и (19) получаем формулу для относительного давления:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p_T}{p_0} \left[\left(1 - \frac{p_0}{p_T} \right)^{\frac{w}{w_0}} \right]$$
(30)

Для адсорбтивов с низким давлением насыщения (например, воды) уравнение (30) переходит в простое приближенное выражение

$$\frac{p}{p_0} = \frac{w}{w_0} \tag{31}$$

но даже для таких легкокипящих адсорбтивов, как бензол и циклогексан, как показывают оценки, использование (30) вместо (31) вносит в определение p/p_0 максимальную погрешность порядка 8%.

Форма получаемых квазиравновесных кривых m(t) и w(t) определяется пористой структурой исследуемого образца или, в общем случае, распределением массы адсорбтива по адсорбционным потенциалам. Искомая изотерма десорбции $m(p/p_0)$ получается объединением этих двух кривых.

Существенными источниками погрешностей данного метода его авторы считают: чистоту адсорбтива и точность поддержания температуры, а также вариацию показаний весов, связанную с их чувствительностью и невозможностью полностью изолировать весы от таких факторов, как вибрация, статическое электричество и т.п.

Результаты, получаемые этим методом, хорошо согласуются с данными классических порометрических методов (адсорбция в вакууме и ртутная порометрия) как минимум на участке 2—100 нм. Щадящий режим опытов позволяет получать данные о телах, разрушающихся в условиях измерений классическими методами. Результаты, получаемые этим методом, во многом совпадают с результатами метода КЭП, так как основные принципы их схожи.

Хотя метод ДДП проигрывает КЭП по верхнему пределу измерений (до 10^3 нм против 10^6 нм для КЭП), он выгодно отличается от последнего меньшей трудоемкостью и простотой оборудования и не требует, как КЭП, принятия специальных мер при работе с сыпучими образцами, какими является большинство промышленных ионообменников.

1.4 Заключение

Из представленных выше литературных данных следует, что гели сшитых гидрофильных полимеров не следует рассматривать как гомогенные системы.

Структурная неоднородность в таких полимерах возникает еще на этапе их синтеза за счёт неравномерности распределения сшивки (см. рис. 6). В результате, при набухании полимер по объему распределятся неравномерно и в геле имеют место области с повышенной и пониженной концентрацией полярных групп. Эти микронеоднородности формируются в ионитах самопроизвольно и вероятно, ни один из синтезированных на настоящий момент полимеров не является сшитым равномерно и, соответственно, равномерно набухающим.

Это косвенно подтверждают прямые наблюдения в электронном микроскопе структуры набухших в растворителях слабосшитых, сильно набухающих полимеров (см. главу 1.3.2). Они свидетельствуют, что студни гидрофильных полимеров имеют существенные структурные неоднородности. В них сосуществуют области с большей и меньшей плотностью вещества (скорее всего с разной концентрацией полимера), причем в ряде случаев наблюдается довольно резкая граница между областями с разной плотностью.

К аналогичным выводам подталкивают и результаты исследований свойств воды в полиэлектролитных гелях, полученные методами ИК-спектроскопии, ЯМР, ДСК и эталонной порометрии. Все они говорят, о том, что вода в гелях существенно неоднородна по свойствам. Причем, по данным ДСК и ЯМР даже проводят четкую границу по свойствам воды в геле, разделяя её на «свободную» и «связанную», исходя из температур замерзания. Но ни один из этих методов не позволяет изучать строение и свойства гелей при температуре 298К – типичных условиях практического применения гелей.
В определенной степени эта проблема решается изопиестическим методом и методами КЭП и ДДП, работающими при «нормальных» температуре и давлении. Их результаты заставляют усомниться в правильности определения положения границы между «свободной» и «связанной» водой, проводимой по данным ДСК и ЯМР. Для большинства ионитов «свободная» (с точки зрения ДСК) вода еще сорбируется (связывается) полимером из пара. На полученных методом КЭП равновесных изотермах сорбции воды нет особых точек в районе радиусов пор ~ 1,5 нм (соответствует граничному значению энергии связи для ДСК). Зато такая точка (минимум) имеет место на изотермах КЭП в области радиусов капилляров 100—500 нм, что соответствует $p/p_0 \ge 0,99$. В этой же области проводят границу между фазами модели строения ионитов, предполагающие гетерофазность гранулы [116, c.151-155, 134].

К сожалению, ни один из методов не позволяет четко определить находится ли некий объем воды еще на поверхности образца (трещины, щели между гранулами, между образцом и эталонами) или уже внутри него. Таким образом, все имеющиеся литературные данные о соотношении количеств «свободной» и «связанной» воды в полимерах не выглядят достоверными.

Хотя упрощенного разделения воды на «свободную» и «связанную» во многих случаях достаточно для понимания сути явлений, необходимо отметить, что ряд авторов выделяет в ионообменниках гораздо более широкий спектр состояний воды [112, 164, 179, 184, 185], причем соответствующая терминология и диапазоны еще не устоялись. Большинство авторов, однако, сходится в том что, вода в гидратных оболочках, которой соответствуют поры с эффективными радиусами г ≤ 1,5—2,0 нм, безусловно «связанная», а вода, которой соответствуют поры с эффективными радиусами > 2000 нм, – безусловно «свободная». В понимании же промежуточных состояний воды существует определенное разнообразие, вероятно, столь же обоснованое, как и разделение воды по типам в обычных низкомолекулярных растворах.

Не следует забывать, что деление воды в системе на «свободную» и «связанную» это эмпирический подход к описанию экспериментально наблюдаемых свойств воды. По этой причине граница между типами воды будет зависима от метода, которым исследовали систему. Вернее, она зависит от того, при каких условиях в эксперименте наблюдается резкое изменение свойств воды. По этой причине сравнивать напрямую данные о количестве и свойствах «свободной» и «связанной» воды, полученные разными методами, опрометчиво. Разные авторы вкладывают в эти термины разные понятия.

В данной работе была предпринята попытка уточнить вопрос о положении границы раздела фаз в водных гелях полимеров (в основном ионитов), погруженных в жидкость; определить количество внешней фазы в геле и влияние на него свойств полимера, образующего гель. Для исследований на основании анализа доступных методов нами был выбран метод ДДП.

Метод ДДП для получения изотерм сорбции на гидрофильных полимерах ранее широко не применялся. Причем он представляется более ценным для получения изотерм сорбции в диапазоне *p*/*p*₀ ≥0,99 нежели изопиестический метод и КЭП, так как лишен ряда органически присущих им недостатков (длительность установления равновесия, трудоемкость) и позволяет получать непрерывные изотермы сорбции. Также, он позволяет проследить переход от равновесия образца в жидкости к равновесию в паре. Это весьма важно, так как известно, что равновесные состояния полимера в жидкости и в равновесном паре над нею не одинаковы (эффект Шрёдера). В дополнение к метод ОВМ для определения количества нему использовали воды, находящейся внутри зерна полимера, равновесно набухшего в воде. При анализе результатов мы придерживались модельных представлений о гетерогенном строении зерна набухшего полимера изложенных в главе 1.2.4

2 Методическая часть

Марка полимера	Тип матрицы	Степень сшивки	Полярные группы	Ионная форма	
КУ-2x4	Стирол-дивинилбензол	4%	-SO ₃ ⁻	H^+, K^+, Ca^{2+}	
КУ-2х8	Стирол-дивинилбензол	8%	$-SO_3^-$	H^+ , Li^+ , K^+	
КУ-2х12	Стирол-дивинилбензол	12%	$-SO_3^-$	H^{+}	
КРС-5п	Стирол-дивинилбензол	5%	$-SO_3^-$	Li^+	
КРС-12п	Стирол-дивинилбензол	12%	$-SO_3^-$	Li^+	
КРС-20п	Стирол-дивинилбензол 20% -SO3-		$-SO_3^-$	H^+ , Li^+	
Dowex 50x8	Стирол-дивинилбензол 8%		$-SO_3^-$	H^{+}	
PPC-100	Стирол-дивинилбензол	6–8%	$-SO_3^-$	H^{+}	
АРА-4п	Стирол-дивинилбензол	4%	$-N(CH_3)^+$	Cl⁻	
AB-17x8	Стирол-дивинилбензол	8%	$-N(CH_3)^+$	Cl^- , NO_3^- , OH^-	
Dowex 1x16	Стирол-дивинилбензол	16%	$-N(CH_3)^+$	Cl⁻	
КБ-4	Полиметакрилат- дивинилбензол	6,5%	-COO ⁻	H^+ , Na^+ , K^+	
ФФС 1,6/0,8	Фенолформальдегидная смола	_	–OH	H^{+}	
MN500	Сверхсшитый		$-SO_3^-$	H^{+}	
Линейный ПВС	Поливиниловый спирт	_	–OH	_	
ПВС-10	Поливиниловый спирт –эпихлоргидрин	22%*	–OH	_	
ПВС-20	Поливиниловый спирт –эпихлоргидрин	36%*	–OH	_	
ПААм-2,5	Полиакриламид	2,5%*	-CONH ₂	_	
ПААм-3	Полиакриламид	3%*	-CONH ₂	_	
ПААм-3р	Полиакриламид	6 % [*]	-CONH ₂	_	

Таблица 2.1 Список исследованных объектов.

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

2.1 Подготовка проб полимеров к экспериментам.

Образец ионита или сорбента промывали ацетоном для удаления мономеров, затем отмывали водой от ацетона и переводили в необходимую ионную форму. Готовый образец промывали дистиллированной водой.

Для исследований полимеров методом оптической волюмометрии навеску полимера ~0,1 г сначала сушили до постоянной массы в эксикаторе на алюминиевых подложках над P_2O_5 , обычно при температуре 363К. Наличие или отсутствие воды в высушенном полимере проверяли элементным анализом.

2.2 Метод динамической десорбционной порометрии

Этот метод разработан для определения количества и распределения по радиусам пор в твердых пористых телах. В его основу положен анализ протекания процесса сушки образца, пропитанного водой или другой летучей жидкостью. Для проведения эксперимента навеску исследуемого полимера помещают в ячейку с небольшим отверстием в верхней части (рис. 15) и заливают водой. Геометрия ячейки и размер отверстия подобраны так, что скорость диффузии пара через отверстие меньше скорости испарения воды из образца. В результате давление пара в ячейке близко к равновесному, а скорость сушки образца равна скорости диффузии пара из ячейки и зависит только от равновесного давления водяного пара над образцом.



Рис. 15. Ячейка для сушки образцов методом ДДП: 1 – ячейка, 2 – образец в воде, 3 – подача сухого азота.

Основные принципы и особенности данного метода описаны ранее в главе 1.3.9. Поскольку решаемые в настоящей работе задачи отличались от задач, решаемых автором этого метода, то в методику был внесен ряд модификаций, включавших как изменения в аппаратной части, так и алгоритмов обработки результатов.

Вначале были проведены исследования с целью поиска оптимальной скорости сушки. Было обнаружено, что уменьшение скорости ведет к уменьшению шумов эксперимента, но увеличивает его время и, как следствие, вероятность неудачи из-за какого-либо сбоя. Поэтому оптимум искали как максимальную скорость, при которой шумы остаются на приемлемом уровне и хватает времени испарения избыточного адсорбтива на установление

равновесия (3-12 часов) и на снятие самокалибровки (не менее 24 часов) при сохранении квазиравновесного режима сушки образца.

Температурой стабилизации прибора была выбрана 298 К, при которой получают абсолютное большинство изотерм сорбции. Это позволило сравнивать получаемые изотермы с литературными данными без поправок на разницу температур (в оригинальной методике из-за трудностей термостатирования изотермы снимали при температуре 303 К.)

Был сконструирован и изготовлен термостат, поддерживающий температуру образца и весов 298±0,03 К в течение всего эксперимента, что исключило влияние температуры на скорость испарения адсорбтива из образца и минимизировало дрейф весов. Создано ПО, обеспечивающее контроль термостата и весов в течение неограниченного времени и получение максимума данных из каждого эксперимента. (Оригинальное ПО имело ряд ограничений на общую продолжительность эксперимента и число точек).

Кроме того, были созданы формализованные алгоритмы обработки экспериментальных данных. Они позволили получать из эксперимента всю значимую информацию, исключать избыточные данные и эффективно обрабатывать получаемые результаты методами мат. статистики. Обработка экспериментальных данных была практически полностью автоматизирована для уменьшения влияния субъективного фактора на результаты эксперимента. (Оригинальное ПО требовало определения фаз эксперимента вручную).

Особое внимание в разработанной методике обработки результатов было уделено участку постоянной скорости испарения воды, включающему в себя, по нашим представлениям, переход от испарения межзеренной воды к испарению «свободной» в зерне. а также оценке влияния ошибок обработки и ошибок эксперимента на результаты. В связи с тем, что предполагалось исследовать эффекты на верхней границе чувствительности метода, такая оценка погрешностей представлялась крайне важной.

2.2.1 Установка для анализа образцов методом ДДП.

Для проведения анализов методом ДДП использовали аналитические весы, подключенные к ЭВМ и помещенные в специально изготовленный термостат. Схема установки показана на рис. 16

Аналитические весы (1) с точностью взвешивания 0,0001г установлены в термостат на 50 килограммовую стальную плиту (2), нижняя часть которой погружена в ванну с водой. Плита лежит на амортизаторах и служит демпфером одновременно механических и температурных колебаний. Чашка весов накрыта алюминиевым колпаком (3), уменьшающим рабочий объем камеры, на нем крепятся форсунка подачи сухого газа (4) и термодатчик (5).



Рис. 16. Схема установки для динамической десорбции.

В ванне под плитой проходит медный змеевик (6), по которому течет теплоноситель (40-50% водный раствор спирта или «Тосол») с контролируемой температурой. Из змеевика он поступает в медный кожух (7), накрывающий весы. Из него теплоноситель попадает в буферную ёмкость (8), которая позволяет следить за качеством теплоносителя в системе, доливать

его и удалять воздух из системы. Из ёмкости (8) теплоноситель поступает в центробежный насос (9), осуществляющий циркуляцию воды в контуре установки со скоростью около 0,4 л/мин. От насоса теплоноситель попадает в змеевик охлаждения (10). Оттуда теплоноситель направляется в проточный нагреватель (11), где доводится до необходимой температуры. Температура вытекающего из нагревателя теплоносителя контролируется термодатчиком (12). Доведенный до заданной температуры теплоноситель направляется в змеевик (6). Использование в качестве теплоносителя антифриза позволяет избежать замораживания змеевика (10) при остановках системы.

Температура в термостате и вокруг него контролируется четырьмя термодатчиками. Датчик (12) установлен на металлической трубке, врезанной в контур теплоносителя, и изолирован от окружающего воздуха. Датчик (13) установлен на корпусе весов. Датчик (5) укреплен на внутренней стороне алюминиевого колпака (3). Датчик (14) выведен за пределы термостата и контролирует температуру окружающего воздуха. Показания с термодатчиков снимаются контроллером (15). Этот же контроллер (15) обеспечивает управление питанием проточного нагревателя (11) от сети ~220В.

Данные о температуре на датчиках передаются контроллером (15) на ЭВМ. На основании этих данных ЭВМ рассчитывает необходимую мощность нагревателя по следующей схеме:

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 \tag{32}$$

$$T_1^0 = K_1 \cdot \Delta T_3 + K_2 \cdot \frac{dT_3}{dt} + \sum K_3 \cdot \Delta T_3$$
(33)

$$\Delta T_1 = T_1^0 - T_1 \tag{34}$$

$$W = K_1 \cdot \Delta T_1 + K_2 \cdot \frac{dT_1}{dt} + \sum K_3 \cdot \Delta T_1$$
(35)

где T_1 и T_3 – температура датчиков (12) и (5), T_1^0 и T_3^0 – заданная

температура датчиков (12) и (5), причем $T_3^0 = 298$ К, W – мощность проточного нагревателя, t - время, K_1 , K_2 , K_3 , $K_1^{'}$, $K_2^{'}$, $K_3^{'}$ – экспериментально подбираемые константы. Примененный метод контроля температуры позволяет добиться постоянства температуры на алюминиевой крышке и плите весов 298±0,03 К. Точность поддержания температуры лимитируется точностью и разрешением датчиков. В нашем случае были применены калиброванные термодатчики Dallas DS1624, с разрешающей способностью 32 отсчета на К.

Стационарность режима сушки (отвод водяного пара с поверхности ячейки) обеспечивается потоком сухого азота, подаваемого из сосуда Дьюара. Изменение массы ячейки в процессе эксперимента контролируется с помощью весов. Показания весов протоколируются ЭВМ каждые 2 секунды.

В экспериментах использовали два типа ячеек: стеклянные с пластиковой крышкой массой около 5 г и объемом 1 мл и тефлоновые с тефлоновой крышкой массой около 10 г и объемом 1,5 мл. Крышки ячеек имели отверстие диаметром 5 мм, закрытое стеклянным фильтром №4 толщиной 1 мм.

В стеклянную или тефлоновую ячейку помещали 0,5—0,7 мл водной суспензии образца, содержащей от 60 до 150 мг сухого полимера. Наличие избытка воды, слоем не менее 1 мм над гранулами полимера контролировали визуально. Ячейку с образцом помещали в термостат на весы. Обычная скорость сушки в начале эксперимента составляла ~ 90 мг в сутки, эксперимент прекращали, когда скорость сушки снижалась до ~ 2 мг в сутки. После этого ячейку с образцом (без крышки) переносили в эксикатор и сушили до постоянной массы над P_2O_5 при температуре 363К.

По результатам эксперимента строили график зависимости массы воды в ячейке от времени (кривая m(t), рис. 17). Продифференцировав получаемую в

эксперименте зависимость m(t), определяли скорость сушки в каждый момент времени w = -dm/dt (кривая w(t), рис. 17).



Рис. 17. Изменение массы воды в ячейке и скорости её испарения во времени (на примере образца в 0,3г силикагеля Силохром С-80).

По скорости сушки определяли относительное давление водяного пара над образцом в ячейке. В работе [6] было показано, что для воды это давление с незначительной (<0,1%) погрешностью можно определить по уравнению (31):

$$\frac{p}{p_0} = \frac{w}{w_o} \tag{31}$$

где p/p_0 – относительное давление водяного пара; w_0 – скорость испарения чистой воды; w – скорость испарения воды в данный момент времени.

Сопоставляя относительное давление пара с текущей массой образца, и с учетом его удельной емкости строили изотерму десорбции воды. Пример такой изотермы приведен на рис. 18.



Рис. 18. Изотерма десорбции воды из силикагеля Силохром С80.

Образец жесткого мезопористого силикагеля Силохром C80 был использован в настоящей работе в качестве эталона сравнения, на котором была проверена корректность работы собранной установки. Переход от значений относительного давления водяного радиусам пара К пор осуществляли по уравнению Кельвина [186]:

$$RT\ln\frac{p_r}{p_0} = \frac{-2\sigma V}{r} \tag{36}$$

где p_r и p_0 – давление насыщенного пара в поре радиуса r и над плоскостью соответственно; σ – поверхностное натяжение; \overline{V} – парциальный мольный объем воды.

Из рис. 18 и уравнения (36) следует, что приблизительно 70% доступного объема в Силохроме С-80 приходится на поры радиусом 20—35 нм, общий объем пор (V_p) в нем был определен в 1,26 см³/г (см. рис. 18; объем пор

численно равен предельному влагосодержанию образца так как плотность воды 1 г/см³,), а удельная поверхность($S_p = 2V_p/r$, полагая характерный радиус пор r=27 нм) – 93 м²/г. Эти данные хорошо соответствуют результатам, полученным в работе [187], где, методом адсорбции и десорбции паров бензола, средний радиус пор для С-80 был определен в 27,5 нм, общий объем пор в 1,29 см³/г, а удельная поверхность 80 м²/г. Некоторые отклонения в полученных величинах мы считаем следствием применения различных адсорбтивов.

Также следует заметить, что погрешность при определении значений эффективных радиусов пор по уравнению Кельвина и Лапласа существенно зависит от их размеров. Это обусловлено увеличением влияния ошибок определения p/p_0 на значения радиусов пор с увеличением p/p_0 . Оценка погрешности определения радиусов пор в разных диапазонах приведена ниже. Таблица 2.2. Погрешности при определении радиусов пор по уравнению Кельвина в методе ДДП

Радиус	Погрешность		Радиус	Погрешность		Радиус	Погрешность	
r HM	HM	%	r HM	HM	%	r HM	HM	%
1000	±800	80%	100	±27	28%	10	±0,37	4%
800	±600	75%	80	±18	23%	8	±0,18	3%
600	±420	70%	60	±11	19%	6	±0,13	2%
400	±240	60%	40	±5	13%	4	±0,06	1,5%
200	±86	43%	20	±1,4	7%	2	±0,02	0,8%

2.2.2 Методика обработки результатов, полученных методом ДДП.

В методе ДДП существует два основных источника погрешностей – это колебания температуры образца и весов в период эксперимента и нелинейность отклика весов при изменениях массы, близких к порогу точности, обусловленная особенностями конструкции и микропрограммы

современных аналитических весов. Причем именно весы доставляют более всего проблем на практике.

Для того, чтобы пояснить это утверждение, нам придется вкратце рассмотреть принципиальную схему современных аналитических весов с электростатическим датчиком компенсационного типа (рис. 19). К коромыслу, имеющему опору в точке O, с одной стороны прикреплена чашка, на которую ставится груз M, с другой к нему крепится электромагнитная катушка L и стрелка U, кончик которой попадает в оптический датчик D. К корпусу весов прикреплен неподвижный сердечник, проходящий сквозь катушку L.



Рис. 19. Принципиальная схема аналитических весов (пояснения в тексте).

Когда чашка не нагружена, ток по обмотке катушки не течет, а стрелка U в датчике D находится между двумя контрольными рисками h и l. Зазор между рисками соответствует изменению массы на 0,0001г, то есть разрешающей способности весов. Электроника весов воспринимает это состояние как нулевое. Когда на чашку весов помещают груз М, стрелка U выходит из зазора контрольными рисками. Реагируя между на это, электроника весов увеличивает ток через обмотку и, соответственно, индуктивность катушки L так, чтобы скомпенсировать массу груза на чашке и вернуть контрольную стрелку в зазор. Ток через обмотку катушки в состоянии, когда груз М скомпенсирован силой электромагнита L, может быть легко измерен и использован для вычисления массы груза.

Точность весов, таким образом, будет определяться величиной зазора между линиями *h* и *l* и точностью определения индуктивности катушки *L*.

Следует иметь в виду, что электронная схема весов не имеет средств для определения, в какой части зазора находится стрелка. Фиксируется только положение «между линиями». При периодических измерениях такая система обеспечивает достаточную точность и хорошую линейность отклика в достаточно широком диапазоне значений *M*.

В эксперименте ДДП масса груза постоянно изменяется. Рассмотрим, как должны вести себя вышеописанные весы в ситуации непрерывных измерений при постоянном и равномерном изменении величины нагрузки M. Пусть в начале стрелка U находится в некоей точке диапазона l - h, при постепенном уменьшении массы M, в какой-то момент, она пересечет линию l и выйдет из диапазона. В этот момент электроника весов уменьшит индуктивность катушки L с тем, чтобы стрелка вновь вернулась в промежуток l - h, и изменит на единицу отсчета отображаемое значение массы на чашке. Величина, на которую будет изменен ток через катушку, определяется микропрограммой весов, об алгоритме которой мы можем только гадать. Кроме того, катушка Lпочти наверняка работает еще и как активный или пассивный демпфер колебаний. В результате новое положение стрелки U в промежутке l - h будет мало предсказуемым, почти случайным.

Таким образом, при постоянной скорости изменения нагрузки на чашке каждое следующее изменение отсчета весов будет происходить за случайный отрезок времени, не меньший некоего t_{min} и не больший t_{max} . В каждый момент времени весы показывают верное значение переменной массы M (в пределах их паспортной погрешности), но *период*, за который происходит изменение показаний весов, строго говоря, следует считать квазислучайным в диапазоне t_{min} — t_{max} . Такого рода шум будет сопутствовать любому измерительному прибору, в котором определение текущего значения величины построено по принципу компенсации, а не прямого аналогово-цифрового преобразования.

Кроме того, на показания весов существенно влияет их температура. Имеет место температурный дрейф нуля весов и изменение линейности отклика с температурой (вероятно, это обусловлено влиянием температуры на параметры аналогово-цифровых преобразователей). Сами по себе эти отклонения относительно невелики и при периодических взвешиваниях легко периодической перекалибровкой. компенсируется тарированием И Возникающие в результате систематические погрешности могут быть легко учтены в эксперименте post factum. Однако, как было установлено экспериментально, при наличии градиента температуры весов во времени эти температурные зависимости приводят к существенным и трудно устранимым искажениям кривой скорости сушки образца от времени. Достаточно постоянного изменения температуры весов на 0,1К в сутки в течение значимого участка эксперимента, для того, чтобы эксперимент оказался практически полностью не пригодным для обработки. Таким образом, высокоточная термостабилизация весов при длительных и непрерывных измерениях является насущной необходимостью.

Для оценки погрешностей определения зашумленной величины воспользуемся стандартным отклонением s[x] и доверительным интервалом для математического ожидания случайной величины P, выраженными в процентах от среднего значения:

$$s[x] = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}}{0.01\bar{x}}$$
(37)
$$P[x] = t_{\alpha,n} \frac{s[x]}{\sqrt{n}}$$
(38)

где $x_i - i$ -й элемент выборки; \overline{x} – среднее арифметическое выборки; n – объём выборки, $t_{\alpha,n}$ – коэффициент (квантиль распределения) Стьюдента для выборки из n элементов с доверительной вероятностью α .

Из рис. 20 видно, что при численном дифференцировании экспериментальных данных, типичная погрешность определения скорости

сушки составляет 10—20% в каждой точке. Стандартное отклонение s[w] (37) скорости сушки на участке испарения свободной воды (т.е. при постоянной скорости сушки) составляет приблизительно 9%—12%. (соответствующее значение s[w] стабилизируется примерно после часа измерений, исключая период стабилизации температуры прибора). При этом приблизительно после 3 часов измерений (200-300 отсчетов) доверительный интервал Р (38) для математического ожидания скорости сушки при α =0,99 составляет не более ±0,4% и с течением времени (увеличением числа отсчетов) существенно не меняется. Это позволяет предположить, что, используя большой объем получаемых в эксперименте данных и методы математической статистики, можно как минимум на порядок уменьшить шум в эксперименте.



Рис. 20. Скорость сушки чистой воды в эксперименте ДДП. • – мгновенная скорость, — – средняя скорость, — – средняя скорость $\pm s[w]$.

Таким образом, перед нами стояла задача наилучшим образом реализовать имеющийся потенциал по точности метода.

Для чего следовало, во-первых, извлечь из эксперимента максимум возможной информации, для того, чтобы наиболее эффективно использовать методы математической статистики. Во-вторых, следовало подобрать такие методы сглаживания данных, которые сочетали бы достаточную эффективность подавления шумов с минимальным влиянием на результат эксперимента. Например, усреднение скорости по методу «средняя из 10» или «средняя из 20». с одной стороны. не обеспечивает достаточно эффективного поглощения шумов, с другой, склонно сильно сглаживать резкие перепады скорости, характерные для ряда образцов. Применение простых алгоритмов сглаживания шумов, например усреднение по МНК или расчет среднего арифметического n точек, не эффективно, так как приводит к заметным искажениям формы кривой m(t). А для случаев резких изменений скорости, и к появлению ложных экстремумов на ее первой производной. Требовалось подобрать единый метод обработки, подходящий для всех типов возможных кривых сушки, при более-менее одинаковых параметрах сглаживания, что обеспечило бы хорошую сравнимость результатов различных экспериментов. Также крайне желательно было обеспечить минимальную зависимость качества обработки от квалификации оператора.

Для полноты извлечения данных в процессе эксперимента весы опрашивались каждые 2 секунды. Так как изменение их показаний происходит в среднем не чаще, чем раз в 80 секунд, то можно считать, что потери информации на этом этапе эксперимента не происходит.

Из-за дискретности показаний весов непосредственно получаемая экспериментально зависимость массы от времени имеет ступенчатый вид, то есть одному значению массы образца соответствуют несколько значений времени. Такой вид зависимости m(t) содержит как минимум десятикратный

избыток бесполезной информации и существенно затрудняет обработку. Для упрощения последующих расчетов и удаления избыточной информации ступенчатый график экспериментальной зависимости m(t) трансформировали так, чтобы каждому значению массы соответствовало одно значение времени. Для чего, определяли середину каждой ступеньки, а затем каждому значению массы (с шагом 10^{-4} г) ставили в соответствие единственное значение времени – середину соответствующей ступеньки (рис. 21).





Большинство алгоритмов сглаживания лучше работают на массивах данных более или менее равномерных по значениям абсциссы (*t*). В наших экспериментах мы получали массивы данных, неравномерные по абсциссе на два порядка: в начале эксперимента изменение веса ячейки на 10⁻⁴ г происходит каждые полторы минуты (90 с), а в конце – раз в час – 75 минут

(4500 с). Поэтому на начальном участке кривой (т.е. на участке сушки с постоянной скоростью) определяли средний шаг отсчетов по времени (ось *t*), а затем производили сплайн-интерполяцию значений кривой и получали ту же кривую, но с равномерным шагом по абсциссе. Возникающими погрешностями при этом можно пренебречь, так как по условиям построения интерполирующая зависимость проходит через все точки массива.

На рис. 22 представлен пример дифференцирования экспериментальной зависимости массы от времени, обработанной таким образом. Производную dm(t)/dt рассчитывали численно, вводя разностную аппроксимацию стандартным образом. Видно, что уровень шумов на кривой скорости не позволяет достоверно определить момент эксперимента, в который скорость начала падать, то есть началось испарение воды из исследуемого образца.



Рис. 22. Изменение скорости сушки в эксперименте ДДП для КРС-5 Li. • – мгновенная скорость, — – средняя скорость, — – средняя скорость $\pm s[w]$.

Для очистки от шумов, массив экспериментальных данных m(t) сглаживали, определяя взвешенные средние значения массы в каждой точке (m'_i) , используя «ядро Гаусса» (39).

$$m_{i}^{\prime} = \frac{\sum_{j=1}^{n} K\left(\frac{t_{i} - t_{j}}{b}\right) m_{j}}{\sum_{j=1}^{n} K\left(\frac{t_{i} - t_{j}}{b}\right)}$$

$$K\left(\frac{t_{i} - t_{j}}{b}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\left(t_{i} - t_{j}\right)^{2}}{2 \cdot b^{2} \cdot 0.37^{2}}\right)}{\sqrt{2\pi}(0.37)}$$

$$(39)$$

где *n* – число точек в массиве данных, *t* и *m* – массивы абсцисс ("время") и ординат ("масса") точек, *b* – "ширина окна" сглаживания по *t*.

Значение ширины окна *b* выбирали равным 2—3 часам (~70 – 100 точек), что позволяло значительно (на порядок и более) уменьшить амплитуду шумов по скорости при отклонении сглаженной кривой от исходных данных ≤ 10⁻⁴ г.

В результате такой обработки кривая m(t) практически не отличается от исходной (разница не превышает точности весов), а зашумленность первой производной резко падает (рис. 23). На приведенном рисунке видно, что колебания скорости после сглаживания укладываются в диапазон $\pm 0,4\%$. Дальнейшее загрубление метода сглаживания (увеличение ширины окна, *b*) не приводило к существенному улучшению формы кривой w(t), но увеличивало искажение данных.

Оценка эффективности примененного метода сглаживания, проведенная на модели (изначально гладкая кривая m(t) с прибавкой случайных смещений по t в каждой точке) показала, что эффект от применения сглаживания по методу «ядра Гаусса» при том же параметре b был на порядок большим. Сглаживание модельной кривой приводило к снижению стандартного отклонения s[w] с



Рис. 23. Кривая изменение скорости сушки в эксперименте ДДП для КРС-5 Li. После сглаживания исходных данных по методу «ядра Гаусса»
– мгновенная скорость, – средняя скорость, – средняя скорость ± P[x].

Этому может быть несколько объяснений. Во-первых, распределение вероятности погрешностей, вносимых в эксперимент весами, может сильно отличается от типичных распределений вероятности (Гаусса, равномерное, биноминальное и т.п.). Это выглядит достаточно правдоподобным, учитывая *квазислучайный* механизм возникновения шумов, описанный выше. Вовторых, могут иметь место некие процессы, вносящие дополнительные возмущения в процесс эксперимента (колебания температуры в пределах точности датчика, колебания атмосферного давления, обусловленные системой кондиционирования здания, колебания потока сухого азота и т.п.) которые из-за их незначительности на фоне шумов эксперимента мы не можем идентифицировать и учесть.

Анализ результатов, полученных методом ДДП, начинают с построения зависимости массы воды от времени и ее дифференцирования, т.е. определения скорости испарения воды из ячейки (рис. 24). По изменению скорости сушки образца каждый эксперимент можно разделить на три этапа:

- Начальный участок восстановление температурного равновесия в термостате, нарушенного при постановке эксперимента. Скорость сушки на нем может, как уменьшаться, так и увеличиваться.
- II. Средний участок испарение свободной и «свободной» (т.е. находящейся в грануле полимера, но не отличающейся по свойствам от внешней) воды. Так как в ячейку загружают заведомо больше воды, чем способен поглотить образец, то пока «свободная» вода не испарится, скорость сушки остается постоянной и максимальной.
- III. Конечный участок это участок испарения воды из образца, на котором скорость сушки 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) позволяет определить общее количество «связанной» воды в образце $n_w^{\mathcal{I}\mathcal{I}\Pi}$:

$$n_{w}^{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{I}} = \frac{m^{TH\Pi C}}{m_{d} \cdot e_{m} \cdot 18} \tag{40}$$

где $m^{TH\Pi C}$ – масса воды в ячейке в ТНПС, m_d – масса сухого образца, e_m – удельная емкость образца, г-экв/г, 18 – мольная масса воды, г/моль.

На графике зависимости скорости сушки от времени выделяли отрезок, на котором скорость постоянна, и считали, что этот отрезок соответствует периоду испарения свободной воды из ячейки. На выделенном отрезке,

кривую m(t) аппроксимировали линейной зависимостью и определяли среднюю скорость сушки w_0 . Погрешность w_0 обычно не превышала ±0,5%.



Рис. 24 Определение основных параметров эксперимента: ТНПС и *m*^{*THПC*}, на примере опыта с КРС-5 Li.

При определении относительного давления пара над образцом особое внимание уделяли величине w_0 , которую находили тремя способами: как среднее значение скорости сушки на участке II и как это же среднее, увеличенное и уменьшенное на погрешность его определения. Таким образом, в каждом эксперименте получали три пары зависимостей m(t) и w(t) в образце. Для всех трех пар определяли относительное давление водяного пара и строили изотермы десорбции воды. Такой подход позволяет оценивать влияние погрешности по скорости на положение ТНПС и форму изотерм десорбции. Для последующего анализа обычно использовали среднее арифметическое из трех полученных изотерм. Параллельно описанному выше методу для обработки результатов экспериментов использовался и альтернативный метод сглаживания данных. Исходя из общих физических соображений о процессе, полагали, что аппроксимирующая кривая должна удовлетворять, помимо близости к экспериментальным данным, еще и следующим условиям:

- График аппроксимирующей зависимости непрерывен, т.к. процесс практически равновесный.
- График является убывающей кривой, т.к. в процессе сушки образец выделяет воду, а не поглощает ее;
- Ее первая производная (скорость сушки) непрерывна и монотонно убывает по модулю и стремится к нулю при t→∞.
- Кроме того, предполагали, что для данного конкретного образца функциональная зависимость массы образца от времени имеет непрерывную положительную вторую производную.
- Желательно, чтобы и третья производная кривой была непрерывной (данное условие обеспечивает гладкую вторую производную)

Для строгого выполнения условий, накладываемых этими представлениями о процессе квазиравновесной сушки на форму кривой, модификации подвергалась вторая производная зависимости m(t).

Операция поточечного численного дифференцирования в общем случае некорректна с математической точки зрения, т.е. привносит существенную ошибку. Мы полагали, что ошибка дифференцирования в каждой отдельной точке в нашем случае равновероятно положительна или отрицательна и считали, что привнесенная интегральная ошибка мала. Полагая, что скорость сушки монотонно убывает в ходе эксперимента, пришли к выводу, что отрицательные значения второй производной $\frac{d^2m}{dt^2}$ на некоторых отрезках являются следствием ошибок при операциях численного дифференцирования.

Для нивелирования этой ошибки последовательно сокращали площади под отрезками кривой второй производной разделенными точками перемены знака. Каждую пару рядом стоящих отрезков просматривали последовательно.

Если значения интегралов
$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2m}{dt^2} dt$$
 (где t_1 и t_2 – временные границы отрезка)

на этих отрезках имеют разные знаки, то вычитали из большего по модулю интеграла меньший и приравнивали значение первого – полученной разности, а значение второго – нулю. Затем переходили к следующей паре. Процедуру повторяли слева направо и справа налево до тех пор, пока всем отрезкам не были сопоставлены неотрицательные значения (рис. 25). Модифицированная таким образом функция неотрицательна и сохраняет интеграл.



Рис. 25 Вид второй производной $\frac{d^2m}{dt^2}$ до сглаживания (*a*) и после (б)

Для повышения точности расчета участок, соответствующий первому этапу эксперимента не обрабатывали. Так же как и отрезки, площадь которых на порядок больше среднестатистической. Такие отрезки считали очевидными сигналами эксперимента. Последовательное вычитание из них нескольких маленьких «шумовых» площадей может привести к их заметному искажению, и сильному различию между сглаженной и исходной кривыми.

Обработанную таким образом кривую второй производной сглаживали по ядру Гаусса (30) (чтобы сделать вторую производную гладкой), а после этого дважды интегрировали, получая гладкую кривую m(t). Проверка показала, что такая восстановленная кривая приближает экспериментальные данные с погрешностью ±0,0003 г, а также отвечает всем налагаемым на нее условиям.

Погрешности определения первой производной по такой аппроксимации напрямую определить довольно сложно. Поэтому их оценивали, сравнивая вышеописанную аппроксимацию с аппроксимацией исходных данных отрезками полиномов высоких степеней (от 4 до 7). Для такой аппроксимации погрешность первой производной можно оценить по известным формулам для погрешностей косвенных измерений. Для производной же, полученной дифференцированием сглаженной кривой, принималось верным следующее утверждение: если значения этой производной укладываются в интервал погрешностей производной от аппроксимации отрезками полиномов, то ее погрешности не превышают погрешностей последней плюс разность между этими двумя производными. Например, если в некоторый момент времени t значение w, полученное по полиномиальной аппроксимации равно $x\pm\Delta x$, т.е. находится в интервале ($x-\Delta x$, $x+\Delta x$), а значение гладкой аппроксимации равно у, то погрешность гладкой аппроксимации: $\Delta y = \max\{|y-x-\Delta x|, |y-x+\Delta x|\}$. Таким образом, интервал у $\pm \Delta$ у содержит в себе интервал х $\pm \Delta$ х. Такая оценка давала погрешность определения скорости сушки ≤0,2%—0,3%.

Следует отметить, что оба подхода к обработке результатов, весьма существенно отличающиеся (в первом сглаживается m(t), а во втором – $\frac{d^2m}{dt^2}$, с рядом дополнительных условий), дают практически идентичную погрешность по скорости сушки (0,4%—0,5%), близкие значения положения ТНПС и соответственно практически совпадающие изотермы десорбции.

2.3 Метод оптической волюмометрии.

Общее количество воды в полимере, набухшем в воде, определяли с помощью оптической микроскопии. Для этого использовали установку и метод OBM, описанные в работах [188, 189].

Установка для проведения измерений (см. рис. 26) состоит из ячейки, микроскопа и цифрового фотоаппарата, соединенного с персональным компьютером (ПК). В качестве источника света в приборе используют сверхъяркий светодиод, установленный под предметным столиком микроскопа.

Программная часть установки состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с фотоаппарата и программы обработки графического файла содержащего это изображение. Эта последняя программа вычленяет на изображении, полученном с фотоаппарата, изображение гранулы, определяет его площадь и рассчитывает объем гранулы на основании полученной площади проекции гранулы на плоскость в предположении, что гранула имеет сферическую форму.



Рис. 26. Схема прибора: 1 – источник света; 2 – ячейка; 3 – гранула; 4 – микроскоп; 5 – цифровой фотоаппарат; 6 – компьютер.

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 . Вычитая из одного объема другой, определяли объем воды, находящейся внутри набухшего полимера V_w

$$V_w = V_S - V_d \tag{41}$$

Если известно удельное количество полярных групп в полимере e_v (мгэкв/мл), то, воспользовавшись найденным объемом и уравнением (42), можно рассчитать удельное количество воды n_w^{Σ} (моль H₂O/г-экв обменных групп):

$$n_{w}^{\Sigma} = \frac{V_{w}}{\overline{V_{w}}V_{d}e_{v}}$$
(42)

где \overline{V}_w – парциальный мольный объем воды (см³/моль).

При расчетах предполагали, что неаддитивность объемов при смешении воды и полимера учитывается переменной величиной $\overline{V_w}$. Наибольшее отклонение парциального объема вещества в смеси от парциального объема для чистого вещества соответствует максимальному взаимодействию (в данном случае гидратационному) компонентов раствора. Для ионитов в подавляющем большинстве случаев можно считать, что после сорбции пяти молекул воды на каждую полярную группу сорбция последующих уже не сопровождается изменением их парциального объема. Так как исследованные в нашей работе полимеры сорбировали заметно больше пяти молекул, то неаддитивность объемов мы учитывали несколько упрощенно: полагали, что первые пять молекул сорбированной воды имеют средний парциальный мольный объем $\overline{V_w}^{1-5}$, а все последующие сорбированные молекулы воды имеют $\overline{V_w} = 18$. Значения $\overline{V_w}^{1-5}$ для исследованных ионитов приведены в таблице 2.3. Измерения для каждого образца производили на серии из 6—10 гранул, для снижения погрешностей определения величины n_w^{Σ} . По этой причине при практических расчетах оперировали отношением V_w/V_d , что позволяло не обращать внимания на разброс размеров гранул в серии. С учетом всего вышесказанного, на практике для расчета n_w^{Σ} использовали следующую формулу:

$$n_{\rm w}^{\Sigma} = \frac{\frac{V_{\rm w}/V_{\rm d}}{e_{\rm v}} 10^3 - 5\overline{V_{\rm w}}^{1-5}}{18} + 5$$
(43)

В нашей работе так определяли только количество воды в полимерах, набухших в чистой воде, хотя методом ОВМ можно изучать и набухание полимеров в растворах и в паре (см. например [190]).

Метод ОВМ имеет, однако, существенные ограничения. Одно из основных – он неприменим для объектов неправильной формы и, в частности, для несферических гранул. Поэтому оказалось невозможным определить изменение объема гранул в воде для полимеров, гранулы которых разрушались при набухании вследствие потери осмотической устойчивости.

Точность получаемых величин n_w^{Σ} определяется, как точностью измерений размеров гранул, так и точностью величин входящих в уравнение (43). В наших вычислениях мы полагали, что погрешность получаемой величины n_w^{Σ} не превышает 5%.

Марка полимера	\overline{V}_{w}^{1-5} (см ³ /моль)	<i>е</i> _v (мг-экв/мл)	$V_{_W}/V_{_d}$	$n_{\rm w}^{\Sigma}$ (моль/г-экв)	
КУ–2х4 Н ⁺ [59, 171]	15,7	8,70	4,46	29,1	
КРС–5п Li ⁺ [59, 197]	17,12	8,00	3,70	25,9	
КУ–2x8 H ⁺ [59, 171]	15,7	9,09	2,21	14,2	
КУ–2x8 Li ⁺ [59, 197]	17,12	8,33	2,40	16,3	
КУ–2x8 К ⁺ [59]	15,2	7,70	1,60	12,3	
AB-17x8 OH ⁻ [113]	17,4	3,90	1,22	17,6	
AB-17x8 Cl ⁻ [113]	17,4	4,17	1,6	21,5	
AB-17x8 NO ₃ ⁻ [113]	17,4	3,70	1,53	23,1	
Dowex 1x16 Cl ⁻ [113]	17,4	3,90	1,11	16,0	
КБ-4 К ⁺	12,6	14,08	2,52	11,6	
ПВС-10	18	19,60	16,0	45,4	
ПВС-20	18	19,60	14,2	40,3	
ПААм-3	18	18,30	7,73	23,5	
ПААм-3р	18	18,30	5,34	16,2	
ПААм-б	18	18,30	4,47	13,6	
ФФС 1,6/0,8	18	5,0	1,12	12,6	

Таблица 2.3 Данные для расчета количества воды в полимерах, набухших в воде.

2.4 Определение количества «свободной» и «связанной» воды в полимерах

В главе 1.3 приведены результаты исследования состояния воды в полимерах, выполненные с помощью спектральных и калориметрических методов. Эти данные позволяют сделать вывод, что в набухших полимерах присутствуют, по крайней мере, два типа воды: «свободная» и «связанная». Известно также, что степень набухания сшитых полимеров, содержащих полярные группы, в атмосфере водяного пара заметно меньше, чем в жидкой воде.

Если считать воду, сорбированную из пара, «связанной» водой, а воду, проникшую в гранулу при контакте с жидкой водой, «свободной» водой (как это предполагается в моделях Архангельского и Ферапонтова), то сравнивая величины n_w^{Σ} , $n_w^{\mathcal{A}\mathcal{A}\Pi}$ и n_w^{iso} – количество воды, поглощенное полимером, находящимся в равновесии с насыщенным водяным паром, можно определить количества как той, так и другой воды, в набухшем полимере.

При проведении вычислений предполагалось, что количество воды, определенное методом OBM, представляет собой сумму «свободной» и «связанной воды»:

$$n_w^{\Sigma} = n_w^{iso} + n_w^s, \qquad (44)$$

где n_w^s – количество воды, проникающей в полимер при погружении его в воду, т.е. «свободной» воды. Так как для полимеров $n_w^{\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}}$ равно n_w^{iso} , то

$$n_{w}^{s} = n_{w}^{\Sigma} - n_{w}^{iso} = n_{w}^{\Sigma} - n_{w}^{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{I}\mathcal{I}}, \qquad (45)$$

2.5 Определение константы распределения воды в гелях полимеров.

Важнейшим параметром в модели гетерогенного строения гранулы набухшего ионита является константа распределения воды K_w (24). В работе [134] её определяют, сравнивая изотерму сорбции воды полимером с табличной зависимостью активности воды от концентрации в растворах соответствующего ему мономерного аналога. Однако это не всегда удобно.

Из анализа справочных данных, приведенных в работах [191—193], следует, что зависимость $n_w = f(a_w)$ в растворах НМС носит достаточно общий характер и имеет S-образную форму. В работе [194] было установлено, что эта зависимость может быть описана уравнением вида:

$$n_w = G(a_w) \cdot F(a_w) \tag{46}$$

где $F(a_w)$ и $G(a_w)$ – некоторые функции, описывающие асимптотику поведения величины n_w при $a_w \rightarrow 0$ и при $a_w \rightarrow 1$ соответственно, учитывающие изменение механизма взаимодействия воды с полимером при изменении его влагосодержания.

Также в работе [194] было показано, что уравнение (46) в форме (47) достаточно хорошо описывает кривые, иллюстрирующие заисимость активности воды от концентрации растворов таких HMC, как этанол, этилбензолсульфокислота и ее соли, хлорид тетраметиламмония, являющихся мономерными аналогами исследованных в работе полимеров.

$$n_{w} = \boldsymbol{\alpha} \cdot (a_{w})^{\beta} \cdot \left[tg \left(a_{w} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^{\gamma}$$
(47)

где α , β и γ – некоторые коэффициенты, подбираемые эмпирическим путем на основании справочных данных о свойствах раствора мономера. Значения коэффициентов α , β и γ для некоторых НМС приведены в таблице 2.4.

Экспериментальную изотерму сорбции воды полимером и зависимость активности воды от концентрации раствора соответствующего мономера можно описать уравнением вида (47) с одинаковым набором коэффициентов α , β и γ , если учесть в нем влияние полимерной цепи, введя в него константу распределения воды в качестве дополнительного коэффициента:

$$n_{w} = \alpha \left(K_{w} \cdot a_{w} \right)^{\beta} \left[tg \left(K_{w} \cdot a_{w} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right]^{\gamma}$$
(48)

Меняя значения K_w в (48), можно добиться совпадения теоретической изотермы сорбции воды с экспериментальной и, таким образом, определить величину K_w , для конкретного полимера. Далее в тексте этот метод для определения K_w будет обозначен как «методика 1». Погрешность определения K_w эти методом составляет 0,01.

Таблица 2.4 Значения коэффициентов в уравнении (47) для растворов этилбензолсульфокислоты и ее солей, хлорида тетраметиламмония и этилового спирта.

Электролит Коэффициент	EtPhSO ₃ H	EtPhSO ₃ Li	EtPhSO ₃ K	C(CH ₃) ₄ Cl	C ₂ H ₅ OH
α	2.47	1.49	0.37	2.32	3.33
eta	-0.51	-1.15	-1.51	-0.88	8.51
γ	0.90	1.15	1.50	1.02	0.51

В том случае, если зависимость $a_w = f(c)$ для мономера неизвестна, константу распределения воды K_w можно вычислить, сравнивая изотермы сорбции воды одним и тем же полимером с разной степенью сшивки.

В работе [135] было показано, что константа распределения воды линейно зависит от количества сшивки в однотипных ионитах (см. рис. 27). То есть, для ионитов, отличающихся только степенью сшивки в матрице, зависимость K_w от степени сшивки можно описать следующей формулой:

$$K_{w}(\varphi) = k \cdot \varphi + 1 \tag{49}$$

где: φ – количество сшивающего агента (%), k – коэффициент, определяемый для каждого типа ионитов экспериментально. Следовательно, если надо определить K_w для ионита, вычислить её можно, если есть хотя бы две изотермы сорбции воды для одного полимера с разной сшивкой.



Рис. 27. Зависимость константы распределения воды K_w от степени сшивки φ для сульфокатионитов (—) и сильноосновных анионитов (—).

Пусть имеются две изотермы сорбции воды A и B для сшитого полимера со сшивками a % и b % соответственно, причем a < b (рис. 28). Из этого следует, что в таком случае $K_w^A > K_w^B$.



Рис. 28. К определению константы распределения воды.

Так как обе эти изотермы являются фрагментами одной кривой (зависимости активности воды от концентрации в растворе мономерного аналога) и при умножении абсциссы на K_w сливаются с ней [135], то существует такая $\tilde{K}_w^B > K_w^B$, что если все значения абсциссы изотермы *B* разделить на \tilde{K}_w^B , то изотермы *A* и *B* совпадут. Если принять $\tilde{K}_w^A = 1$ и построить зависимость \tilde{K}_w от φ , то мы получим прямую следующего вида:

$$\widetilde{K}_{w}(\varphi) = k_{1} \cdot \varphi + k_{2} \tag{50}$$

Зависимости (49) и (50) параллельны (рис. 29), то есть коэффициенты k и k_1 равны и, следовательно, подставив коэффициент k_1 в уравнение (49), можно рассчитать K_w^A и K_w^B .



Рис. 29. К определению константы распределения воды.

Величины \tilde{K}_w для ионитов определяют подбором, добиваясь того, чтобы при умножении абсцисс изотерм сорбции на \tilde{K}_w получаемые кривые максимально совпадали между собой. В некоторых случаях, особенно если сравниваются изотермы для ионитов с достаточно большой сшивкой (8% и более), удается добиться лучшего совпадения изотерм, если для слабее сшитого ионита задается \tilde{K}_w , меньшая единицы. Определенные таким образом значения \tilde{K}_w аппроксимируют линейной зависимостью в координатах \tilde{K}_w от φ и определяют коэффициент пропорциональности k в уравнении (50). Затем по уравнению (49) рассчитывают величины K_w .

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

Примеры, иллюстрирующие точность описания изотерм сорбции через константы распределения воды и точность определения самих констант, приведены ниже на рис. 30, 31 и в таблице 2.5.


Рис. 30. Реальные зависимости $n_w = f(a_w)$ для хлорида тетраметиламмония (TMA–Cl) и сильноосновных анионитов с различным содержанием ДВБ



Рис. 31. То же что и рис. 30, но изотермы анионитов домножены на значения констант распределения воды.

Таблица 2.5 Погрешности определения K_w для сильноосновных анионитов в Cl⁻ форме. Числа в ячейках – разности между значениями a_w для p-ра хлорида тетраметиламмония и произведением $K_w a_w$ для соответствующего ионита, при одинаковых n_w .

n _w	APA-4 π Cl ⁻	AB17x8 Cl⁻	Dowex-1x16 Cl [−]
моль/г-экв.	$K_w = 0,89$	$K_{w} = 0,84$	<i>K</i> _w =0,67
16,0	0,003		_
15,0	0,003		
14,0	0,002		
13,0	0,003		_
12,0	0,001		_
11,0	-0,002		_
10,0	-0,005	0,002	
9,5	-0,007	-0,001	_
9,0	-0,009	-0,008	_
8,5	-0,009	-0,005	_
8,0	-0,010	0,000	_
7,5	-0,010	0,005	_
7,0	-0,010	0,008	
6,5	-0,010	0,009	
6,0	-0,009	0,011	0,001
5,5	-0,007	0,012	-0,006
5,0	-0,005	0,014	0,004
4,5	-0,001	0,011	0,008
4,0	0,005	-0,001	0,003

3 Результаты и обсуждение.

3.1 Влияние природы полимерной цепи на удельные количества и свойства воды в гелях полимеров.

Методами ОВМ и ДДП исследовано влияние природы полимерной цепи на свойства воды в гелях следующих полимеров: полистирола, сшитого ДВБ (сульфокатиониты типа КУ-2 и сильноосновные аниониты типа АВ-17), полиметакрилата, сшитого ДВБ (карбоксильный катионит КБ-4) и полиакриламида, N,N'-метилбисакриламидом. Кроме сшитого того, исследованы свойства воды в гелях поливинилового спирта, линейного и сшитого эпихлоргидрином, и фенолформальдегидной смолы.

Установлено, что для всех перечисленных полимеров изотермы десорбции воды, полученные методом ДДП, совпадают с изотермами сорбции воды для этих же полимеров, полученными изопиестическим методом. Следовательно, изотермы, полученные методом ДДП, отражают равновесные состояния системы полимер – пар, а количество воды в полимере в равновесии с водяным паром не зависит от того, из какого состояния (сухой полимер или полимер, набухший в воде) система приведена к данному равновесию.

Однако, количество воды в полимере, набухшем в воде, заметно больше количества воды в том же полимере, равновесном с насыщенным водяным паром. Это известный факт и в данной работе он подтвержден сравнением количества воды в полимере, определенного методом OBM (n_w^{Σ}) , с максимальным набуханием в паре, определенным изопиестическим методом (n_w^{iso}) и методом ДДП $(n_w^{ДДП})$. Данные такого сравнения для ряда полимеров приведены в таблице 3.1. Из этих данных следует, что в набухшем в воде полимере присутствует дополнительно некоторое количество воды n_w^s (25%—75%) по сравнению с полимером, набухшем в паре.

Ионит	$n_{\scriptscriptstyle W}^{\scriptscriptstyle \Sigma},$ моль/г-экв	n_{w}^{iso} , моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^s$, моль/г-экв	n_w^s , b % ot n_w^Σ
$KY-2x8 H^+$	14,2±0,7 14,8±1*	12±1	12,2±0,4	2 ±2	14
AB-17x8 Cl ⁻	21,5±1,6	9±1	11,3±0,4	10,2±2	46
КБ-4 К ⁺	≥15**	11±1	12,0±0,4	≥3	≥20
ПААм-3	23,5±1,2	7±1	12,5±0,5	11,0±1,7	47
ПВС-20	40±3	11,3±1	13,1±0,4	29±4	72

Таблица 3.1 Удельное влагосодержание гелей гидрофильных полимеров, определенные методами ОВМ, ДДП и изопиестическим.

* Рассчитано по данным работы [190].

** Точно определить не представляется возможным из-за гидролиза ионита.

Метод ДДП позволяет наблюдать условия испарения воды из ячейки на всем протяжении эксперимента, а не только на этапе испарения воды из полимера. На рис. 32 на примере иоинита КУ-2х8 в H⁺-форме показано как меняются масса и скорость испарения воды от времени. На графике массы (красная кривая) отмечены моменты времени, соответствующие началу испарения воды из полимера по данным OBM (n_w^{Σ}) и по изопиестическим данным (n_w^{iso}) . Эти точки отстоят друг от друга приблизительно на 8 часов и, как видно из графика, положение n_w^{iso} хорошо совпадает с положением ТНПС на кривой скорости сушки (синяя кривая). При этом, в момент времени соответствующий n_w^{Σ} (отмечен точкой A на кривой скорости), никаких значимых изменений скорости не наблюдается. Таким образом, можно заключить, что «свободная» вода, обозначенная в работе как n_w^s , испаряется из полимера в тех же условиях (при $p/p_0 = 1$) что и вода вне гранулы.



Рис. 32. Изменение количества воды в ячейке, $n_w(t)$ и скорости сушки, w(t) в эксперименте для КУ-2х8 в H⁺-форме.

На рис. 33 приведен график изменения энергии Гиббса при сорбции воды полимером в зависимости от количества сорбированной воды, рассчитанный по данным метода ДДП по формулам (15) и (18). Видно, что кривая $-\Delta G(n_w)$ на участке $n_w^{\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}} - n_w^{\Sigma}$ и далее вправо практически горизонтальна. То есть энергия взаимодействия с полимером 13-го, 14-го и последующих моль воды, одинакова и фактически – нулевая. Следовательно, эта часть воды в полимере неотличима по своим свойствам от воды вне полимера и её с полным правом можно называть «свободной». В противоположность ей, «связанная» вода испаряется из полимера при понижении относительного давления водяного пара, а ее количество при любых p/p_0 характеризуется изотермой сорбции из пара.



Рис. 33. Изменение энергиии Гиббса от количества воды в геле ионита КУ-2х8 в Н⁺-форме. Пояснения к обозначениям – в тексте.

Из результатов, полученных методом ДДП, следует, что проникновение дополнительного количества воды в равновесный с насыщенным паром полимер не приводит к изменению ее свойств. Количество такой воды – n_w^s определяется как разность между общим удельным количеством воды в полимере, набухшем в воде n_w^{Σ} , и удельным количеством воды в полимере, набухшем в воде n_w^{Σ} , и удельным количеством воды в полимере, абухшем в воде n_w^{Σ} , и удельным количеством воды в полимере, набухшем в свободной воды на изотерме десорбции соответствует разрыв между линией изотермы и точкой n_w^{Σ} при $p/p_0 = 1$. Разница в количествах воды (и соответствующий разрыв) отмечены для всех исследованных полимеров.



Рис. 34. Изотерма сорбции воды для сульфокатионита с 8% ДВБ в Н⁺-форме
 (●) [195]и изотерма десорбции воды (—): точкой (□) показано общее количество воды в полимере, находящемся в воде.

Существование «свободной» воды не может быть объяснено наличием в полимере жестких пор. Полимеры, перечисленные в таблице 3.1, относятся к классу «гелевых» и наличие пор в них (по крайней мере, в сухом состоянии) подтверждается классическими методами порометрии (ртутная не порометрия, низкотемпературная адсорбция азота). Более того, сам факт различного набухания полимера в воде и в паре, изменение его объема при переносе из насыщенного пара в жидкость (что было зафиксировано, например, в работах Шредера [84] и Шелковниковой [190]) исключает жесткие поры в полимере как возможное объяснение рассматриваемого эффекта. Очевидно, что в случае жестких пор в полимере различались бы массы гранулы, набухшей в паре и набухшей в воде. При этом объемы гранулы в обоих случаях совпадали бы, так как происходило бы заполнение

уже имеющихся пустот в полимере. Именно такая картина наблюдается для макропористого ионита ФФС, у которого n_w^{Σ} и $n_w^{\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}\mathcal{I}}$ практически совпадают.

Объяснить этот эффект можно с позиции модели гетерогенного строения набухшего в воде геля полимера [133]. Данная модель предполагает, что граница раздела в системе полимер – вода не совпадает с видимой границей геля. Предполагается, что в фазу полимерного раствора входит только та вода, которая сорбируется из пара. Вода же, проникающая в гранулу дополнительно при помещении полимера в воду, в эту фазу не входит, она только раздвигает гидратированные полимерные цепи, что увеличивает наблюдаемый объем полимера.

Принимая во внимание различия в химической природе полимеров, способах их получения и свойствах привитых полярных групп, можно сделать вывод о том, что причина столь необычного поведения обусловлена особенностями строения объемного полимерного каркаса.

Обычно полагают, что полярные группы В сшитом полимере распределение распределены равномерно. Однако неравномерное поперечной сшивки по объему полимера, возникающее при синтезе (подробнее об этом в главе 1.1), приводит к неравномерному распределению этих групп по объему набухшего полимера. В результате в грануле полимера, набухшего в воде, сосуществуют две фазы. В первой значительное количество поперечных сшивок обеспечивает высокую концентрацию полярных групп и активность воды зависит от этой концентрации, это фаза ПР; во второй из-за много меньшего количества сшивок расстояния между полимерными цепями увеличивается, и объемная концентрация полярных групп уменьшается настолько, активность воды в ней практически не отличается от активности воды снаружи.

3.2 Пористые полимеры с относительно жестким каркасом

3.2.1 Фенолформальдегидная смола.

Фенолформальдегидные смолы получают в результате реакции поликонденсации фенола с формальдегидом. Сшивание молекул фенола в трехмерную сетку происходит благодаря избытку формальдегида в реакции. Условия синтеза и сшивки полимера не исключают неравномерного распределения сшивки по объему так же, как и в случае синтеза стиролдивинилбензольных полимеров. Исследованный в работе образец макропористого ФФС 1,6/0,8 имеет такое соотношение формальдегида и фенола, что приблизительно 60% фенольных колец имеют три связи.

Некоторой неожиданностью является достаточно большое количество «связанной» воды, наблюдаемое на изотерме. Формально степень сшивки этого полимера очень высока, а фенольные группы малополярны. В этом случае логично было бы ожидать, что количество воды в нем будет сравнимо с таковым для ионита КРС-20. Реально оно оказывается ближе к КУ-2х8.

Одна из существенных особенностей макропористых ионитов состоит в том, что их гранулы существенно меньше изменяют свои размеры при изменении внешних условий (активности воды), по сравнению с гелевыми ионитами с такой же сшивкой. При набухании макропористые полимеры изменяют не только (и не столько) размер гранулы, но и объема макропор. Можно сказать, что полимер фактически «набухает в поры».

Влагосодержание в таком полимере по методу OBM определяется ошибкой, поскольку для точного определения n_w^{Σ} необходимо знать не только удельный объем макропор в сухом полимере (что возможно определить), но и объем макропор в полимере, набухшем в воде (что весьма затруднительно, так как необходимо еще и исключить из него «свободную» воду). Из общих соображений, мы полагаем, что величина n_w^{Σ} , определенная нами для ФФС 1,6/0,8 по формуле (43) занижена.



Рис. 35. Изотерма десорбции воды для фенолформальдегидной смолы ФФС 1,6/0,8, точкой (□) показано общее количество воды в полимере, находящемся в воде.

При анализе изотермы десорбции воды для пористого полимера можно ожидать, что форма кривой будет определяться, в том числе, и ее испарением из капилляров. В нашем распоряжении нет данных о распределении пор в ФФС 1,6/0,8 и мы не можем ни однозначно исключить это явление, ни уверенно указать какая часть изотермы десорбции обусловлена испарением из макропор. Однако, так как типичный размер макропор в таких ионитах превышает верхний предел обнаружения пор по методу ДДП (0,5—1 мкм), мы полагаем, что испарение воды из пор на изотерме не отражается.

Таблица 3.2 Удельное влагосодержание в геле фенолформальдегидной смолы ФФС 1,6/0,8, определенное методами ОВМ, ДДП и изопиестическим.

Ионит	$n_{_W}^{\Sigma},$ моль /г-экв.	$n_{_W}^{iso},$ моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^{_S}$, моль/г-экв.	n_w^s , B % OT n_w^Σ
ФФС 1,6/0,8	≥12,6±0,6		11,3±0,5	≥1,3±1	≥10

3.2.2 Сверхсшитый сульфополистирол MN-500.

Увеличение ДВБ 25% содержания свыше В обычных стиролдивинилбензольных ионитах приводит к получению продуктов, почти не взаимодействующих с водой и электролитами. При больших содержаниях ДВБ полярные группы полимера оказываются практически изолированными от раствора. Однако, применение других сшивающих агентов и специальных методик синтеза позволяет получать даже крайне сильно сшитые полиэлектролиты гидрофильными [11]. Ниже рассмотрено взаимодействие с водой одного из представителей таких полимеров – сульфокатионита MN-500 фирмы «Purolite».



Рис. 36 Фрагмент структуры сверхсшитого полистирола MN-500.

Структура полимерной матрицы сорбентов серии МN представляет собой полистирольные цепи, в которых фенильные группы разных цепей связанны между собой —СH₂— мостиками (рис. 36). Каждая фенильная группа полистирольной цепи вовлечена в образование мостика между полимерными молекулами. При этом образуется цикл, который состоит из соединенных тремя метиленовыми мостиками трех пар соседних фенильных групп различных полистирольных цепей. Такой цикл должен обладать большой конформационной подвижностью, но так как в трехмерной сетке каждый

такой цикл связан со значительным числом соседних, то он не может вести себя независимо от них.

Ионит MN-500 получают сульфированием сверхсшитого полистирола MN-200. Благодаря жесткому каркасу он относительно мало набухает в воде. Изотермы сорбции воды свидетельствуют о том, что сульфогрупы, привитые к такой сетке, доступны для воды, несмотря на высокую степень сшивки (формально – 100%, то есть каждое бензольное кольцо непосредственно связанно с двумя другими). Ионит сорбирует воду из пара и её количество в нем закономерно увеличивается с увеличением p/p_0 над полимером. То есть, этот ионит ведет себя в отношении воды сходно с обычными ионитами.



Рис. 37. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линия) для сверхсшитого сульфокатионита MN-500 в H⁺-форме.

Количество сорбированнй воды в MN-500 в H⁺-форме (n_w^{iso}) примерно соответствует катиониту КУ-2 с 6% ДВБ, но наклон изотермы десорбции воды на участке $p/p_0 < 0.95$ существенно меньше. Из-за необычной

структуры и жесткости матрицы изотерма для MN500 существенно отличается ОТ изотерм обычных сулфополистиролов с различными содержаниями ДВБ. По этой причине для данного полимера нельзя определить константу распределения воды предложенными нами методами. Из-за ограничений В подвижности (фактически сильных полимер сопротивляется как сжатию, так и растяжению) такой ПР сложно отождествить с концентрированным раствором мономера. Нет возможности и оценить константу, сравнивая изотермы для ионитов с разной сшивкой (см. глава 2.5). Во-первых, такие продукты с меньшей сшивкой серийно не производятся, а во-вторых, заметное уменьшение степени сшивки, весьма вероятно, приведет к потере полимером жесткости и, следовательно, скачкообразному изменению его свойств.

Для полимеров этого типа установлено наличие пор диметром около 90 нм [196]. Из за высокой жесткости полимера эти поры сохраняются в нем как в сухом, так и во влажном состоянии. То есть этот полимер изначально является гетерогенным.

Характерный подъем изотермы десорбции в области $p/p_0 = 0,98$ не является свидетельством наличия в полимере «свободой» воды. Этот почти вертикальный участок изотермы десорбции воды объясняется испарением воды из пор диаметром 80—90 нм. То есть взаимодействие воды с полярными группами отражает только область $p/p_0 < 0,98$ на изотерме.

Очевидно, что вода, сорбированная сульфогруппами ионита MN-500, должна быть отнесена к «связанной», так как вся остальная вода в этом полимере удерживается за счет капиллярных сил и не входит в фазу ПР.

3.3 Применимость гомогенной модели строения зерна ионита для объяснения различия набухания ионитов в воде и паре.

Формально, только лишь различное набухание полимера в жидкости и в паре не может быть достаточным доказательством гетерогенности полимерного геля. В принципе, такое его поведение можно объяснить влиянием поверхностного натяжения на границе *гомогенной* гранулы, которое, естественно, различно на границе гель – жидкость и гель – газ. Действительно, при этом объем полимера в воде и паре должен различаться.

Однако, рассмотрим данный подход подробнее. Для описания равновесия полимера с водой и водяным паром воспользуемся распространенной осмотической моделью Грегора [114]. Изменение состава сил, действующих на гель, при перемещении его из воды в газовую фазу, примем эквивалентным изменению давления в фазе полимерного геля на Δp .

Для простоты примем, что поверхностное натяжение на границе жидкость – гель можно считать равным 0. Тогда выражение для хим. потенциала воды в геле, находящемся в жидкой воде, будет выглядеть таким образом:

$$\overline{\mu}_{w}^{\mathcal{H}} = \mu_{w}^{0} + RT \ln \overline{a}_{w}^{\mathcal{H}} + \pi^{\mathcal{H}} \overline{V}_{w}^{\mathcal{H}}$$
(51)

где π^{∞} – давление набухания в геле, набухшем в воде, а $\overline{V}_{w}^{\infty}$ – парциальный мольный объем воды в том же геле. Для геля, равновесно набухшего в паре, аналогичное уравнение будет иметь следующий вид:

$$\overline{\mu}_{w}^{n} = \mu_{w}^{0} + RT \ln \overline{a}_{w}^{n} + \pi^{n} \overline{V}_{w}^{n} + \Delta p \overline{V}_{w}^{n}$$
(52)

где π^n – давление набухания в геле, набухшем в паре, а \overline{V}_w^n –парциальный мольный объем воды в том же геле.

Так как объем зерна в паре меньше объема зерна в воде, то, согласно модели Грегора – Лазара [115], $\pi^{\infty} \ge \pi^n$. Поскольку также $\overline{V}_w^{\infty} \ge \overline{V}_w^n$ (\overline{V}_w при разведении растет), то очевидно, что $\pi^{\infty} \overline{V}_w^{\infty} \ge \pi^n \overline{V}_w^n$. Если мы рассмотрим равновесие этих двух образцов геля между собой, то из уравнений (51) и (52) следует:

$$RT\ln\overline{a}_{w}^{\mathcal{H}} + \pi^{\mathcal{H}}\overline{V}_{w}^{\mathcal{H}} = RT\ln\overline{a}_{w}^{n} + \pi^{n}\overline{V}_{w}^{n} + \Delta p\overline{V}_{w}^{n}$$
(53)

$$RT \ln \frac{\overline{a}_{w}^{\mathcal{H}}}{\overline{a}_{w}^{n}} + \pi^{\mathcal{H}} \overline{V}_{w}^{\mathcal{H}} - \pi^{n} \overline{V}_{w}^{n} = \Delta p \overline{V}_{w}^{n}$$
(54)

учитывая, что $\pi^{\mathcal{H}}\overline{V}_{w}^{\mathcal{H}} - \pi^{n}\overline{V}_{w}^{n} \geq 0$ получаем:

$$RT \ln \frac{\overline{a}_{w}^{\mathcal{H}}}{\overline{a}_{w}^{n}} \leq \Delta p \overline{V}_{w}^{n}$$
(55)

Это позволяет, не вычисляя π^{∞} и π^n , определить минимум величины $\Delta p \overline{V}_w^n$, удовлетворяющей равновесным уравнениям (51) и (52). Определим отношение $\overline{a}_w^{\infty}/\overline{a}_w^n$, используя данные таблицы 3.1 и уравнение (47). Получим: для КУ-2х8 в H⁺-форме – 1,021, а для AB-17х8 в Cl⁻-форме – 1,083. Откуда, по уравнению (55), следует, что для КУ-2х8 $\Delta p \overline{V}_w^n \ge 54,5$ Дж/моль воды, а для AB-17х8 $\Delta p \overline{V}_w^n \ge 198$ Дж/моль воды. Это означает также, что $\Delta G^{\circ 1}$ (19) различаются при равновесии в воде и в насыщенном паре на 0,8 кДж/г-экв для КУ-2х8 H⁺ и на 4,48 кДж/г-экв для AB-17х8 Cl⁻. Тогда как ΔG° для KУ-2х8 H⁺ составляет 33 кДж/г-экв (см рис. 33), а для AB-17х8 Cl⁻ – 24 кДж/г-экв. Полагая, что $V_w^n \le 18$ см³/моль находим, что Δp при переносе геля из пара в жидкость составляет, соответственно, ≥ 30 и ≥ 109 атмосфер.

Согласно уравнению Лапласа, для сферической поверхности:

$$\Delta p = \sigma \frac{2}{r} \tag{56}$$

Строго говоря, в нашем случае в уравнении (56) вместо σ должна стоять разность поверхностных натяжений на границе геля в паре и в жидкости $\Delta \sigma = \sigma_n - \sigma_{x}$. Но можно допустить, что для данной системы выполняется

¹ Изменение энергии Гиббса при набухании 1 г-экв. сухого ионита до равновесия с чистой водой

правило Антонова (так как радикального изменения свойств поверхности при смачивании геля водой не происходит) и, следовательно, $\Delta \sigma = \sigma_n^{H_2 O}$. Типичный радиус гранул полимеров r - 25—1000 мкм (чаще 100—500 мкм). Отсюда, по уравнению (56) можно оценить величину Δp в предположении, что $\sigma = \sigma_n^{H_2 O}$ и r = 0,3мм. Так же, по уравнению (56) можно оценить, каково должно быть σ при r = 0,3мм или r при $\sigma = \sigma_n^{H_2 O}$ для того, чтобы Δp соответствовало величинам, определяемым по уравнению (55) (см. табл. 3.3).

	КУ-2x8 H ⁺	AB-17x8 Cl [−]	Для сравнения:	
$\overline{a}_{w}^{\mathcal{K}}/\overline{a}_{w}^{n}$ *	1,021	1,083	1,0000035	по уравнениям
$\Delta p V_w^n$ Дж/моль H ₂ O	54,5	198	0,0086	(55) и (56), при <i>r</i> =0,3мм и
Δp	3,03·10 ⁶ Па, 30 атм	11,02·10 ⁶ Па, 108,8 атм	480 Па, 0,0047 атм	$\sigma_n = 72 \cdot 10^{-3} \text{ H/m}$
σ _n · 10 ⁻³ Н/м при <i>г</i> =300мкм	$\geq 0,91 \cdot 10^{6}$	\geq 3,306·10 ⁶	71,9710 ⁻³ Н/м	пов. натяжение на границе вода – воздух.
<i>г</i> • мкм при σ ⁿ =71,97∙10 ⁻ ³ Н/м	≤0,024	≤0,0065	300 мкм	Характерный радиус зерна ионита

Таблица 3.3 Значения некоторых величин в уравнениях (55) и (56), удовлетворяющие условиям равновесия полимера в воде и паре.

*Рассчитано по данным из таблицы 3.1 и уравнению (47).

Очевидно, что полученные значения поверхностного натяжения для полимерного геля совершенно невероятны (более чем на два порядка больше, чем поверхностное натяжение ртути!). Особенно если принять во внимание, что приведенные выше данные – это фактически не оценка поверхностного натяжения на границе полимер – воздух, а оценка *разности* поверхностных натяжений на границе полимер – воздух и полимер – вода. Полученный радиус зерна тоже выглядит недостоверным – иониты нанометрового размера промышленно не производятся и даже мелкие фракции ионитов имеют характерный диаметр не менее 20—30 мкм.

Даже если предположить, что различие в набухании полимера в воде и паре обусловлено не поверхностным натяжением (или не только им), то мы оказываемся в затруднительном положении. Определяемое в рамках гомогенной модели изменение концентрации полимерных групп (активности воды в полимере), при переносе геля из водной фазы в равновесную ней газовую, соответствует изменению давления в геле на 30—100 атмосфер. Найти причину *такой* разницы в силах, действующих на гель, в двух фазах, отличающихся лишь агрегатным состоянием, представляется невозможным.

К сожалению, ни одна из моделей строения набухших полимеров, рассмотренных нами в разделе 1.2, не может полностью объяснить ни самого эффекта Шредера, ни наблюдаемого нами испарения воды, дополнительно поглощенной полимером из жидкости, в тех же условиях, что и воды из межзеренного пространства. Сравнительно более продуктивными кажутся модели Вебера [110] и Ферапонтова [133]. Однако, первая – разработана для гетерогенных мембран и не совсем подходит для рассматриваемых нами гидрофильных полимеров, вторая же - фактически лишь постулирует существование двух типов воды в полимере, не разъясняя ни физических предпосылок такого разделения, ни микроструктуры набухшего полимера.

Данные о структуре сшитых полимеров, приведенные нами в части 1.1.4, говорят о том, что при синтезе сшивающий агент распределяется в полимере неравномерно. В результате, реальный сшитый полимер состоит из плотно сшитых клубков, соединенных между собой относительно протяженными цепями (рис. 6). Это позволяет нам предположить, что в набухшем полимере можно выделять области с различной концентрацией полярных групп – большей в клубках, и значительно меньшей в объемах, занимаемых цепями. Таким образом, набухший в воде полимер можно рассматривать, как связку микрокапель с высокой концентрацией полимера, распределенных в некотором объеме. Разница в концентрации полярных групп настолько велика, что воду между капельками можно считать практически «чистой». Границы расхождения микрокапель в объеме обусловлены длинами и числом

межклубковых связей. При такой конструкции набухшего полимера реально занимаемый фазой полимерного раствора (раствора полярных групп) объем меньше, чем видимый объем гранулы. Фактически, в эксперименте OBM (см. главу 2.3) мы измеряем объем, занимаемый в жидкости облачком капель концентрированного раствора, удерживаемых в одном месте сеткой полимерных нитей.

Промежутки между микрогелевыми образованиями можно рассматривать как гидрофильные поры с «мягкими» (подвижными) стенками. Свойства воды в «порах» такие же, как и воды снаружи, так как в ней крайне мало полярных групп, а отсутствие границы раздела не позволяет говорить о капиллярном (лапласовском) давлении.

При помещении набухшего в воде полимера в паровую фазу, образуются границы раздела вода – пар и полимер – пар, при этом в насыщенном паре, вода в мягкой поре образует практически плоский мениск. При понижении влажности, из полимера в первую очередь испаряется вода из объема между капельками – взаимодействие этой воды с полимером минимально. На границе раздела вода – пар в поре возникает вогнутый мениск, что приводит к понижению давления в ней. В поре с мягкими стенками понижение давления приведет к стягиванию стенок, уменьшению объема поры и, как следствие, выпрямлению мениска (количество воды в поре при стягивании стенок не уменьшилось). Процесс прекращается, когда капиллярное давление уравновешивает давление создаваемое упругими стенками поры.

Одно из следствий этого эффекта – равновесная кривизна мениска и, следовательно, условия испарения воды из пор не коррелируют привычным нам образом с размером пор. Приближенное равенство радиуса поры и радиуса кривизны мениска (привычное для жестких пор) не выполняется.

Сжатие поры при испарении воды будет происходить до тех пор, пока возможно достижение вышеописанного равновесия. В зависимости от жесткости полимера и размера пор в нем, процесс может развиваться по двум сценариям. В первом – в какой-то момент упругость стенок поры пересилит

капиллярную контракцию. Образуется устойчивый вогнутый мениск и вода будет испаряться из пор как из жестких, а в высохшем полимере останутся открытые поры. Во втором – капиллярная контракция всегда будет превышать упругость стенок поры. Тогда весь процесс испарения воды из нее будет происходить при практически плоском мениске, а полнее испарение воды из поры приведет к слипанию ее стенок – высохший (или даже достаточно подсохший) полимер пор иметь не будет. Первый сценарий реализуется для макропористых ионитов с порами ~ 0,1–10 мкм и жестким сильносшитым полимерным каркасом, что показано в работе [102]. Второй сценарий, вероятно, реализуется для относительно слабо сшитых мягких «гелевых» полимеров рассматривавшихся в основном в нашей работе.

В принципе, в мягких порах возможен и обратный процесс – капиллярная конденсация, но только если эти поры существуют в теле, набухшем в паре (вплоть до насыщенного). Таким образом, макропористые иониты способны к капиллярной конденсации, но она малозаметна, из-за большого размера пор. Гелевые же полимеры, набухшие в паре, открытых пор не имеют.

В такой модели и эффект Шредера и условия сушки набухшей в жидкости гранулы (эксперимент ДДП) могут быть объяснены с помощью одних и тех же качественных представлений. Эта идеология, близка к модели Вебера [110]. Основное отличие состоит в том, что у Вебера сильно гидрофильные кластеры, соединяющие их цепи и мягкие поры размещены в инертном к воде тетрафторэтилене. В то время как в предлагаемой нами качественной модели, стенки гидрофильных пор образованы непосредственно набухшим в паре полимером.

Кроме этого, на вопрос о приемлемости или не приемлемости гомогенных представлений о набухшем в воде сшитом гидрофильном полимере мог бы дать ответ анализ влияния состава полимера на дополнительное набухание в воде. Из предположения квазигомогенного строения набухшего в воде ионита и объяснения эффекта Шрёдера, как следствия разницы поверхностных натяжений на различных границах, вытекают следующие зависимости:

- 1. Величина эффекта Шредера (разница в объеме между полимером, набухшем в паре и в воде) должна увеличиваться с уменьшением степени сшивки. При одинаковом размере гранул и одинаковых поверхностных натяжениях в воде и в паре (а такое можно допустить для ионитов, отличающихся лишь сшивкой) величина $2\sigma/r$ для этих ионитов также будет равна. В свою очередь, будут равны и отношения $\overline{a}_{w}^{se}/\overline{a}_{w}^{n}$ для обоих ионитов. Но изотермы сорбции показывают, что для получения одинакового отношения $\overline{a}_{w}^{se}/\overline{a}_{w}^{n}$ иониту с меньшей сшивкой придется при переходе в равновесие с жидкостью поглотить большее количество воды, нежели иониту с большей сшивкой.
- Вследствие различной кривизны изотерм величина эффекта Шредера будет также зависеть и от ионной формы полимера.

Вышеописанные зависимости разницы набухания в воде и паре могут не соблюдаться для полимерного геля гетерогенного строения. В таком случае величина эффекта Шредера будет обусловлена не столько физикохимическими свойствами полярных групп полимера, сколько неоднородностью распределения полимера по объему геля. Неоднородность же полимера, получаемая им при синтезе, очевидно в большей степени зависит от условий синтеза, нежели от состава.

Проверке этих предположений посвящены следующие главы.

3.4 Влияние сшивки на количество и свойства воды в гелях.

3.4.1 Полистирол, сшитый дивинилбензолом.

Влияние количества сшивающего агента в полимере на количества и свойства воды в геле изучено на примере сульфокатионитов в H⁺-форме. Эти иониты получают, в основном, путем сульфирования полистирола, сшитого ДВБ. Сшивка в них формируется на этапе полимеризации путем добавления к стиролу разных количеств ДВБ. Из таблицы 3.4 видно, что с увеличением содержания ДВБ в полимере уменьшается общее количество воды n_w^{Σ} и количество «связанной» воды n_w^{iso} . Вместе с тем, из данных той же таблицы видно, что количество «свободной» воды в геле n_w^s для полимеров со сшивкой 4—12% остается практически постоянным и колеблется около величины 2—3 моль/г-экв.

	-				
Ионит	$n_w^{\Sigma},$ моль /г-экв.	n_{w}^{iso} , моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_w^s,$ моль/г-экв.	n_w^s , B % OT n_w^Σ
КУ-2х4	29,1±2	28,0±2	33,0±3	1±4	3
КУ-2х8	$14,2\pm0,7$ $14,8\pm1^{*}$	12,0±1	12,2±0,4	2±1	15
PPC-100	$15,7\pm0,7$ $16,2\pm1^{*}$	13,0±1	12,5±0,4	3,2±1	20
Dowex 50x8	14,8±1*	12,0±1	11,8±0,4	3,0±2	20
КУ-2x12	≥13,8	10,7±1	10,2±0,3	3,1±2	22
КРС-20п	≥8,5	7,2±1	7,4±0,2	1,3±1,5	15

Таблица 3.4. Удельное влагосодержание гелей сульфокатионита в H⁺-форме, определенное оптическим, изопиестическим и методом ДДП.

* Значения рассчитаны по результатам работы [190].

На рис. 38 можно видеть, что для всех изученных образцов изотермы сорбции и десорбции воды совпадают во всем исследованном интервале p/p_0 . То есть, несмотря на изменение сшивки, «свободная» вода на изотермах десорбции не проявляется. Это в свою очередь означает, что

изменение степени сшивки полимера не влияет на свойства «свободной» воды. Ее активность остается такой же, как у воды снаружи.



Рис. 38. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линии) для сульфокатионитов в Н⁺-форме с 8% [195], 12% и 20% ДВБ [197] ◊, △, ○ – влагосодержание для этих ионитов, определенное по методу ОВМ.

Напротив, количества и, соответственно, активность «связанной» воды существенно меняются при изменении степени сшивки. Об этом можно судить также по рис. 38.

Уменьшение количества воды с увеличением степени сшивки говорит о том, что в сильнее сшитых полимерах взаимодействие полярных групп с водой сильнее (просто потому, что её меньше). О том же свидетельствуют и константы распределения (табл. 3.5 и рис 39), выражающие влияние пространственной сетки полимера на свойства «связанной» воды в нем в численной форме. Эти константы были определены по методикам, описанным в главе 2.5.

Ионит	Константы распределения воды K_w				
ИОНИТ	из [198]	Методика 1	Методика 2		
КУ-2x4	0,95±0,02	0,97±0,01	0,98±0,02		
КУ-2х8	0,91±0,02	0,89±0,01	0,88±0,02		
PPC-100	0,91±0,02	0,90±0,01	0,89±0,02		
Dowex 50x8	0,91±0,02	0,88±0,01	0,87±0,02		
КУ-2х12	0,87±0,02	0,84±0,01	0,83±0,02		
КРС-20	0,78±0,02	0,74±0,01	0,73±0,02		

Таблица 3.5 Значения константы распределения воды для сульфокатонитов в Н⁺-форме, рассчитанные разными способами.



Рис. 39. Зависимость константы распределения воды от количества ДВБ в матрице сульфокатионита.

Зависимости, аналогичные получаемым для сульфокатионитов, прослеживаются и для сильноосновных анионитов с полярными группами типа четвертичных аммониевых оснований (APA, AB-17 и DW-1). Эти полимеры также как и КУ-2, КРС, и DW-50 имеют каркас на основе полистирола, сшитого ДВБ.



Рис. 40. Изотермы десорбции воды из анионитов АРА-4п, АВ-17х8 и Dowex 1x16(—) в Cl⁻-форм, ◊ и ○ – влагосодержание для двух последних, определенное по методу OBM.

С увеличением степени сшивки количество «связанной» воды в полимерах закономерно уменьшается (см. рис. 40). Кроме того, содержание «свободной» воды в анионитах заметно выше, чем в катионитах с аналогичной сшивкой (таблица 3.6). Это может быть следствием того, что при синтезе анионитов полярные группы прививаются только к стирольным фрагментам сетки, и не привиты к дивинилбензольным (в отличие от сульфокатионитов, в которых сульфированы все ароматические кольца). В результате плотность полярных фрагментов в сетке заметно меньше.

Таблица 3.6 Удельные влагосодержания в гелях сильноосновных ионитов, определенные оптическим изопиестическим, и методом ДДП.

Ионит	n [∑] _w , моль /г- экв.	$n_{\scriptscriptstyle W}^{iso}$, моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	n_w^s , моль/г-экв.	n_w^s , b % ot n_w^{Σ}
APA-4π Cl [−]		15,0±1	15,8±0,5		
AB-17x8 Cl ⁻	21,5±1,6	9,0±1	11,3±0,4	10,2±2	46
DW-1x16 Cl ⁻	16,0±1		6,4±0,3	9,6±1,5	62

Увеличение степени сшивки приводит к уменьшению удельной емкости анионитов типа AB-17 и соответственно более свободному распределению полярных групп. Этим можно объяснить увеличение доли n_w^s в полимере с увеличением сшивки. Другой причиной может быть различие в условиях получения катионитов и анионитов. Следует также иметь в виду, что использованный в работе ионит марки AB-17х8 не был стандартным промышленным продуктом. Этот полимер был синтезирован на заказ и ряд его свойств (в частности удельная емкость) позволяют предполагать, что его фактическая степень сшивки – 6%, что объясняет неожиданно высокие значения изотермы сорбции и K_w для него (см табл. 3.7).

Таблица 3.7 Значения константы распределения воды для сильноосновных анионитов

Ионит	Константы распределения воды K_w			
ИОНИТ	из [198] Методика 1		Методика 2	
APA–4π Cl [−]	0,90±0,01	0,89±0,01	0,92±0,01	
AB-17x8 Cl⁻	0,82±0,01	$0,85\pm0,01$	0,89±0,01*	
DW-1x16 Cl ⁻		0,67±0,01	0,70±0,01	

* При расчете предполагалось, что реальная степень сшивки ионита АВ-17х8 - 6%.

3.4.2 Полиакриламид

Изученные образцы сшитого полиакриламида (ПААм) были получены радикальной сополимеризацией акриламида и N,N'-метилбисакриламида в воде. Образцы полимера со сшивкой 3 мол. % и 6 мол. % (ПААм-3, ПААм-3р и ПААм-6) были получены по методике [199]. Полимер гранулировали, диспергируя реакционную смесь в толуоле. Образец ПААм-3р был синтезирован в разбавленной вдвое реакционной смеси. Все образцы были получены в виде сферических гранул диаметром 0,1—1,0 мм и не содержали иных полярных групп, кроме амидных.





На рис. 41 видно, что образцы ПААм-6, ПААм-3 и ПААм-3р имеют одинаковые изотермы десорбции воды. Таким образом, для исследованных образцов ПААм, количество сшивающего агента в реакционной смеси не оказывает влияния на сорбцию воды. Такое поведение достаточно необычно по сравнению с ярко выраженной зависимостью количеств сорбированной воды от сшивки для полистирольных ионитов.

Значительное различие в набухании всех трех образцов ПААм в воде (см табл. 3.8), опровергает предположение о том, что, реальное количество сшивок во всех трех полимерах одинаково, вследствие ошибок при синтезе.

Отсутствие влияния степени сшивки на изотермы сорбции воды в ПААм объяснимо. Во-первых, все они были синтезированы в водных растворах. То есть, в момент образования полимерной сетки, полярные группы уже были гидратированы, что ограничивало минимальное расстояние между группами в полимере. Во-вторых, сшивка N,N'-метилбисакриламидом в ПААм накладывает меньше стерических ограничений, чем ДВБ в полистироле. В частности, длина сшивки в ПААм примерно вдвое превышает расстояние между основной цепью и полярной группой, в то время как в стиролдивинилбезольных полимерах длина сшивки несколько меньше этого расстояния. Как следствие – минимальная концентрация полярных групп в большей степени обусловлена расстоянием между ними «вдоль цепи».

Также, из таблицы 3.8, видно, что для данных образцов ПААм, как и для других исследованных полимеров, характерно различие между количествами воды, сорбированной из насыщенного пара и проникшей в полимер при контакте с водой. Из чего следует, что эти гели имеют такое же двухфазное строение, что и гели, полученные на основе полистирола.

Ионит	n_{w}^{Σ} ,	$n_{\scriptscriptstyle W}^{{\it A}{\it A}{\it \Pi}}$,	n_{w}^{s} ,	n_w^s ,
ИОПИТ	моль /г-экв.	моль/г-экв	моль/г-экв.	B % of n_w^{Σ}
ПААм-3	23,5±1,2	12,5±0,5	11,0±1,7	47
ПААм-б	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

Таблица 3.8 Удельное влагосодержание в гидрогелях полиакриламида с различными сшивками, определенные методами ДДП и ОВМ.

3.4.3 Поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином.

Исследованные образцы сшитого ПВС были получены путем сшивания эпихлоргидрином (ЭХГ) линейного ПВС, набухшего (растворённого) в воде [200]. В этом случае, во-первых, сшивание цепей происходит независимо от их образования; во-вторых, сшивается набухший полимер, цепи которого расправлены в растворе, и, в-третьих, применяемый сшивающий агент имеет несколько большую длину, чем традиционный ДВБ. Вероятно поэтому даже при значительном содержании сшивающего агента (до 35 мол. %) сетка полимера остается эластичной, а полярные группы хорошо доступны воде.





В работе были изучены два образца сшитого ПВС, отличающиеся количеством сшивающего агента, введенного в реакционную смесь при синтезе: ПВС-10 (10 мл ЭХГ на 20 г сухого ПВС [сшивка 22 мол. %] и

ПВС-20 (20 мл ЭХГ на 20 г сухого ПВС [сшивка 36 мол. %]). В обоих образцах отсутствуют иные полярные группы, кроме гидроксильных.

На рис. 42 видно, что изотермы сорбции воды для ПВС-10 и ПВС-20 практически совпадают. Более того, обе они хорошо совпадают с изотермой сорбции воды линейным ПВС. Причины этого, на наш взгляд те же, что и в рассмотренном выше случае с образцами ПААм. Точно так же сшитые полимеры получены в водных растворах, и длина сшивки значительно превосходит расстояние от основной цепи полимера до полярной группы.

Так же следует отметить, что значительный вклад в ограничение набухания ПВС вносит образование водородных связей между между ОНгруппами соседних полимерных цепей [201]. Водородные связи определяют ограниченную растворимость несшитого полимера при температурах ~ 300 К (при T= 363К ПВС полностью растворяется в воде) и, возможно, во многом определяют поведение сшитых ПВС, при набухании в паре.

На рис. 42 видно также, что участок изотермы десорбции для ПВС-20, полученный при относительных давлениях пара, близких к единице, лежит несколько выше соответствующих значений на изотерме сорбции. Вероятнее всего, это связано с проблемами изопиестических экспериментов, в которых доведение образцов до равновесного состояния в области больших давлений пара связано с большими временами установления равновесия.

Таблица 3.9 Удельное влагосодержание в гелях ПВС, определенные методами ДДП, ОВМ и изопиестическим методом.

Ионит	$n_{_W}^{\Sigma},$ моль /г-экв.	$n_{_W}^{iso},$ моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^{_S},$ моль/г-экв.	n_w^s , B % OT n_w^Σ
ПВС			10,6±3		
ПВС-10	45±3	9,2±1		35,8±4	80
ПВС-20	40±3	11,3±1	13,1±0,4	29±4	72

Обращает на себя внимание и тот факт, что доля «свободой» воды в геле ПВС необычно велика, около 70% (табл изотермы сорбции и десорбции воды

для ПВС, содержащего различное количество сшивок ЭХГ (вплоть до несшитого), практически совпадают, то K_w для ПВС была определена сравнением изотерм с зависимостью p/p_0 от концентрации для растворов этилового спирта. Для всех образцов ПВС получена величина $K_{w=0,93\pm0,1}$), особенно по сравнению с ПААм, также не содержащим ионогенных групп, синтезированным в водном растворе и имеющим близкое содержание «связанной» воды. Вероятно, вследствие особенностей строения и условий получения ПВС имеет менее напряженную сетку и большие промежутки между гидратированными полимерными цепями, образующими фазу ПР.

Аномальное поведение изотерм десорбции при p/p_0 около 0,97, объясняются окклюзией воды в полимере. Существование полостей в объеме сшитого ПВС подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 43). В растворе линейного полимера существование изолированных капель воды представляется весьма вероятным из-за высокой вязкости раствора ПВС.



Рис. 43. Фотография высушенной гранулы поливинилового спирта в электронном микроскопе. Отчетливо видна схлопнувшаяся полость в центре гранулы (в набухшем состоянии гранула была сферической).

Поскольку изотермы сорбции и десорбции воды для ПВС, содержащего различное количество сшивок ЭХГ (вплоть до несшитого), практически совпадают, то K_w для ПВС была определена сравнением изотерм с зависимостью p/p_0 от концентрации для растворов этилового спирта. Для всех образцов ПВС получена величина K_w =0,93±0,1.

Подводя итог выполненному анализу влияния поперечных связей на свойства набухших полимеров и воды в гелях полимеров можно сделать следующие выводы. Во-первых, сшивка обеспечивает полимеру ограничение подвижности полимерных молекул. В частности, взаимное координирование полимерных молекул может осуществляться за счет образования между ними водородных связей. В зависимости от природы полимера, а также природы и количества сшивающего агента, вклад разных типов 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 количество сшивающего агента (ЭХГ) 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 набухание, но не растворение, линейного ПВС в воде при 298К.

Как видно из таблицы 3.10, как для ПВС с 22% и 36% сшивки, так и для ПААм со сшивкой 3% и 6%, максимальное количество воды, сорбированной из пара, приблизительно одинаково, около 10—12 моль H₂O/моль полярных групп. То есть количество сшивающего агента в пределах ошибки эксперимента не влияет на эту величину.

Этот результат заметно отличается от данных, полученных для ионитов, где зависимость количества сорбированной воды от сшивки носит ярко выраженный характер. То есть можно полагать, что для гидрофильных

полимеров, представленных в таблице 3.10, сорбция воды из пара ограничена гидрофильностью полярных групп, но не степенью сшивки. Последняя лишь фиксирует структуру, сложившуюся в растворе самостоятельно.

Таблица 3.10. Влияние строения гидрогеля на удельное количество «свободной» и «связанной» воды в геле полимера.

Полимер	n_w^{Σ}	$n_w^{\mathcal{I}\mathcal{I}\Pi}$	n_w^s
ПВС линейн.	_	11,1±0,4	_
ПВС-10.	44±3	12,3±1	32±4
ПВС-20	40±3	12,0±2	28±4
ПААм-3	23,5±1	12,5±0,5	11,0±1,5
ПААм-6	13,6±1	12,2±0,5	1,4±1,5
ПААм-3р	16,2±1	12,6±0,5	3,6±1,5

Надо отметить также, что количество водородных связей между полимерными молекулами в воде (при P=const и T=const) зависит только от природы полимера и поэтому не может изменять величину константы распределения воды.

Влияние степени сшивки на количество «свободной» воды в гелях ПВС и ППАм выглядит неоднозначно. С одной стороны, наблюдается уменьшение общего набухания полимеров с увеличением количества сшивающего агента. С другой – разница в n_w^s для ПВС-10 и ПВС-20 укладывается в погрешности измерения, а для ПААм-3 и ПААм-3р значения n_w^s различаются примерно на 7 моль/г-экв при том, что содержание сшивающего агента в них одинаково, а различны лишь условия синтеза.

Поэтому мы полагаем, что фактором, определяющим количество «свободной» воды в полимере, в большей степени являются условия синтеза, нежели количество сшивающего агента. Описанные выше образцы ПААм и ПВС – экспериментальные, синтезированные нами в лабораторных условиях. Гарантировать строгое однообразие условий синтеза для них невозможно.

3.5 Влияние полярных групп на свойства воды в гелях полимеров.

Взаимодействие гидрофильных полимеров с водой обусловлено наличием в их структуре полярных групп. Очевидно, что количество воды в гелях полимеров связано со свойствами полярных групп полимера. Причем для гелей полиэлектролитов влияние на количество воды будут иметь как свойства фиксированных групп, так и противоионов.

В этом разделе проведен анализ влияния природы полярной группы на константу распределения и количества воды в фазах. Исследованные полимеры были поделены на две группы: гидрофильные полимеры с недиссоциирующими полярными группами (гидрогели): ПААм, ПВС и ФФС и полиэлектролиты. Такое разделение связано с тем, что, как показал анализ свойств гелей, в набухании этих полимеров есть заметные различия. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить полученные для них изотермы сорбции воды.

3.5.1 Полиметилметакрилатный карбоксильный катионит КБ-4.

Сшивка в полимерах на основе эфиров акриловой или метакриловой кислот формируется в процессе полимеризации, в результате введения в реакционную смесь ДВБ. Содержание ДВБ в исследованных нами образцах ионита КБ-4 составляет 6,5%. Общее количество воды в Na⁺- и K⁺-формах этого полимера по изотермам десорбции вполне соответствует этой степени сшивки. Количество же воды, определяемое в них методом OBM, оказывается несколько заниженным (см. табл. 3.11). Заниженное значение n_w^{Σ} объясняется частичным гидролизом ионита в воде и переходом полярных групп из Na⁺- или K⁺-формы ($n_w^{iso} \sim 12$ моль/г-экв) в H⁺- ($n_w^{iso} = 3$ моль/г-экв).



Рис. 44. Изотермы десорбции воды для ионита КБ-4 в H⁺-, Na⁺- и K⁺- формах.

При измерениях методом OBM одна гранула ионита находится в 1—2 мл воды. Очевидно, что количество ионов Na или K, вышедших из гранулы в окружающий раствор, будет заметной по сравнению с ее емкостью. В методе ДДП влияние гидролиза на получаемый результат незначительно. Во-первых, в объеме пробы ~ 0,5—0,8 мл содержатся десятки гранул, а, во-вторых, в процессе эксперимента количество воды в ячейке постоянно сокращается. Таким образом, если какое-то количество ионов Na⁺ или K⁺ и перейдет из ионита во внешний раствор вследствие гидролиза, то в процессе эксперимента с уменьшением количества воды между гранулами оно неизбежно вернется обратно в ионит.

Исключить гидролиз или учесть его влияние при измерениях оптическим методом не удается. Поэтому использование данных метода OBM для определения содержания «свободной» воды в данном случае дает заниженные значения n_w^{Σ} . Косвенные же данные, полученные при анализе экспериментов методом ДДП, указывают, что в ионите КБ-4 ~ 20% воды содержится в форме «свободной».

Изотермы десорбции воды для Na⁺ – и K⁺ – форм ионита КБ-4 практически совпадают, что обусловлено малым различием в свойствах ионов Na⁺ и K⁺.

Таблица 3.11 Удельное влагосодержание в гелях карбоксильного катионита КБ-4 в разных ионных формах, определенные методами ДДП, ОВМ и изопиестическим методом.

Ионит	$n_{_W}^{\Sigma},$ моль /г-экв.	$n_{\scriptscriptstyle W}^{iso}$, моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^s$, моль/г-экв.	n_w^s , B % OT n_w^Σ
КБ-4 Na ⁺	≥15*	8,9**	12±0,4	≥3±1,4	≥20
КБ-4 К ⁺	11 ± 1 $\geq 15^*$	10,0**	12±0,4	≥3±1,4	≥20
КБ-4 Н+		2,96**	3,1±0,4		

*Оценка по данным метода ДДП

** по данным [59, стр. 50].

Для всех трех ионных форм карбоксильного катионита КБ-4 константы распределения воды были определены по методике, описанной в работе [202], и для всех трех – K_w =0,92.

3.5.2 Стирол-дивинилбензольный сульфокатионит КУ-2х8.

Для сульфокатионитов в Li⁺-форме изотермы сорбции воды практически совпадают с изотермами для H^+ - форм тех же ионитов, что обусловлено большим сходством свойств ионов H^+ и Li⁺, а изотерма для K^+ -формы существенно от них отличается (см. рис. 45 и таблицу 3.12).



Рис. 45. Изотермы десорбции воды для сульфокатионита КУ-2х8 в H⁺-, Li⁺- и K⁺-форме (линии), и изотермы сорбции воды для сульфокатионитов со сшивкой 8% в H⁺-форме (▲) [195]; в Li⁺-форме (◆) и в K+-форме (●) [58], влагосодержание в ионите в H⁺- (△), Li⁺-(□) и K+-форме (○) по методу OBM.

На количестве же «свободной» воды в геле ионная форма ионита КУ-2х8 практически не сказывается: для калиевой формы оно примерно такое же, как для водородной и литиевой – ~4 моль/г-экв (см. табл. 3.12).
Ионит	$n_{_W}^{\Sigma}$, моль /г-экв.	n_{w}^{iso} , моль/г-экв	$n_{w}^{\mathcal{Д}\mathcal{I}\mathcal{I}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^s$, моль/г-экв.	n_w^s , b % ot n_w^Σ
КУ-2x8 H ⁺	$14,2 \pm 1$	12,0±1	12,2±0,4	2,0±2	15
КУ-2x8 Li ⁺	16,3±1,2	12,0±1	12,5±0,6	3,8±2	23
КУ-2x8 К ⁺	12,4±1	7,5±1	8,4±0,5	4,0±1,5	32

Таблица 3.12 Удельное влагосодержание в разных ионных формах ионита КУ-2х8, определенные методами ДДП, ОВМ и изопиестическим методом.

В то же время константы распределения воды, рассчитанные из изотерм десорбции, одинаковы для всех трех ионных форм ионита (см. табл. 3.13). Следовательно, активности «связанной» воды и константы распределения воды в гелях одинаковы и не зависят от ионной формы. Это ожидаемый результат, подтверждающий аналогичный вывод, сделанный ранее в работе [203]. Там же было дано и объяснение этого факта: константа распределения связывает активности воды между фазами и по определению не должна зависеть от их состава. То есть, K_w не должна зависеть от состава фазы ПР и, следовательно, от ионной формы полимера.

Таблица 3.13 Значения константы распределения воды для разных ионных форм сульфокатионита КУ-2х8

Ионит	Константы распределения воды K_w								
	из [198]	Методика 1	Методика 2						
КУ-2x8 H ⁺	0,91±0,02	0,89±0,01	0,88±0,02						
КУ-2x8 Li ⁺	0,91±0,02	0,91±0,01	0,90±0,02						
КУ-2x8 К ⁺	0,91±0,02	0,91±0,01	0,91±0,02						

3.5.3 Стирол-дивинилбензольный анионит АВ-17х8

Сильноосновные аниониты типа AB-17 имеют полимерный каркас такого же типа, как и КУ-2 – полистирол, сшитый ДВБ. В качестве полярной группы в этих ионитах выступает четверитчное аммониевое основание (триметиламмоний).



Рис. 46. Изотермы десорбции воды из АВ-17х8 в ОН[−]-, СГ[−], и NO₃[−]- формах, □, △, О – влагосодержание ионита в тех же формах по методу ОВМ.

Количество «связанной» воды в гелях анионита AB-17х8 заметно меняется при изменении ионной формы: $n_w^{\mathcal{A}\mathcal{A}\Pi}$ для хлоридной формы примерно на 2,5 моль/г-экв больше, чем у нитратной. Количество «свободной» воды n_w^s для анионита в Cl⁻ и NO₃⁻ -формах значительно больше, чем для сульфокатионитов с такой же сшивкой (см. табл. 3.4 и 3.14).

Как уже отмечалось ранее, исследованный нами образец AB-17х8 не серийный и его реальная степень сшивки, вероятно, на уровне 6%. Однако

это не объясняет того, что n_w^s для анионита в 3—4 раза выше, чем для сульфокатионитов. Таким образом, столь существенное различие в содержании «свободной» воды в полимере можно объяснить только различиями в структуре набухшего полимера.

Таблица 3.14 Удельное влагосодержание в разных ионных формах анионита AB-17х8, определенные методами ДДП, OBM и изопиестическим методом.

Ионит	$n_{_W}^{\Sigma}$, моль /г-экв.	n_w^{iso} , моль/г-экв	$n_{\scriptscriptstyle W}^{{\it ДД\Pi}}$, моль/г-экв	$n_{_W}^s$, моль/г-экв.	n_w^s , b % ot n_w^Σ
AB-17x8 OH⁻	18,0±1,6		18,0±0,4	0±2	0
AB-17x8 Cl [−]	21,5±1,6	9±1	11,3±0,4	10,2±2	46
AB-17x8 NO ₃ ⁻	22,9±1,6	6,6±1	9,5±0,5	13,4±2	59

Вместе с тем во всех ионных формах в воде AB-17х8 набухает примерно до одной и той же величины: 20±2 моль/г-экв, из чего можно заключить, что набухание в воде ограничивается степенью поперечной сшивки полимера, а не силой гидрофильных взаимодействий полярных групп.

В таблице 3.15 приведены значения констант распределения воды для катионитов и анионитов с одинаковой степенью сшивки, но в разных ионных формах. Из представленных результатов видно, что на константу распределения воды влияет природа фиксированной полярной группы. При одной и той же сшивке константы распределения воды для катионита и анионита сильно различаются.

Влияние же полярных групп полимера на количество «свободной воды» в геле не прослеживается (табл. 3.11, 3.12, 3.14). Выявленная в гелях анионитов связь n_w^s с типом противоиона обусловлена особенностями строения каркаса, при которых общее количество воды в геле (общий объем геля) не зависит от ионной формы полярных групп.

Таблица	3.15	Влияние	природы	полярной	группы	И	противоиона	на						
количести	количество воды в фазе раствора полимера и константу распределения воды.													

Иониты	Полярная группа	K_w	$n_{\scriptscriptstyle W}^{{\cal A}{\cal A}\Pi}$		
	-SO ₃ H	0,90±0,01	12,2 ±0,4		
КУ-2x8	–SO ₃ Li	0,91±0,01	12,5±0,6		
	-SO ₃ K	0,92±0,01	8,4±0,5		
	-N(CH ₃) ₃ OH	0,85±0,01	18,9±1		
AB-17x8	-N(CH ₃) ₃ Cl	0,85±0,01	11,3±0,4		
	$-N(CH_3)_3NO_3$	0,85±0,01	9,5±0,4		
KE 1	–COONa	0,92±0,01	12±0,4		
ND-4	-COOK	0,92±0,01	12±0,4		

3.6 Расчет параметров сорбционного равновесия.

Гетерогенная модель строения набухшего ионита разрабатывалась для описания равновесия при т.н. «необменной сорбции» электролитов ионитами и имеет ряд преимуществ перед традиционными квазигомогенными представлениями о набухших в воде гидрофильных полимерах.

Постулат о гетерогенности позволяет достаточно просто определить объем фазы раствора полимера в системе и количества компонентов в этой фазе. Осмотические представления о фазе ПР и допущение о равенстве активностей компонентов растворов одинакового состава (см. главу 1.2.4) позволяют использовать для определения активностей коэффициенты, определенные для обычных растворов электролитов, табулированные в справочной литературе, поскольку концентрационные шкалы и условия стандартизации совпадают. Это, в свою очередь, позволяет легко определить численные значения констант распределения компонентов между фазами, в констант распределения электролитов. Благодаря этому частности – собственно оказывается возможным, не проводя разделительного эксперимента, описать равновесное распределение в системе с несколькими электролитами и, таким образом, предсказать разделительный эффект.

Напротив, в классических, квазигомогенных моделях объем фазы ПР требуется определять дополнительно, экспериментально. Формально, для определения активностей компонентов в ПР его объем не обязателен – можно выразить концентрации в иной размерности, например моль/г-экв. полярных групп полимера, но это влечет за собой необходимость определить и коэффициенты активности в соответствующей шкале. Опубликованных в литературе данных по коэффициентам активности в такой размерности в разы меньше, чем в стандартных координатах (моль/кг растворителя). Использование уравнения Гиббса-Дюгема, для определения коэффициентов активности, требует знания количества всех компонентов фазы ПР, и, следовательно, требует экспериментального определения объема фазы ПР. На практике для характеристики равновесия пользуются либо коэффициентом распределения D_A и коэффициентом равновесия K_A^B :

$$D_{A} = \overline{c}_{A} / c_{A}$$
 (57) $K_{A}^{B} = \frac{\overline{c}_{B}^{-1/z_{B}} c_{A}^{-1/z_{A}}}{\overline{c}_{A}^{-1/z_{A}} c_{B}^{-1/z_{B}}}$ (58)

где \overline{c} и c – молярные концентрации компонентов в фазе ионита и раствора соответственно, а z – заряды ионов; либо коэффициентами селективности k_x и разделения α

$$k_{x} = \frac{\overline{x}_{B}^{1/z_{B}} x_{A}^{1/z_{A}}}{\overline{x}_{A}^{1/z_{A}} x_{B}^{1/z_{B}}}$$
(59) $\alpha = \frac{\overline{x}_{B} x_{A}}{\overline{x}_{A} x_{B}}$ (60)

где \overline{x} и x – молярные доли компонентов в фазе ионита и раствора соответственно [204, стр. 19—23)]. Последние много проще определить экспериментально, но и зависят от состава они сильнее. В результате, для расчета эффективности процессов разделения, приходится определять эти величины в разделительном эксперименте *для каждого* исследуемого состава разделяемой смеси.

Константы же распределения электролитов в гетерофазной модели нет необходимости определять в разделительных экспериментах. Они успешно могут быть определены в условиях равновесия ионита с раствором чистого электролита, а затем применены для расчета эффективности разделения в необменном процессе. При этом, определив константу распределения (в идеальном случае – по одному эксперименту) ее можно затем использовать во всем диапазоне концентраций и составов разделяемых смесей. Пример такого расчета приведен ниже. Более того, в работе [205] показано, что в рамках рассматриваемой модели, возможно также и рассчитать константу ионообменного равновесия, проводя собственно ионообменного не эксперимента!

Нижеследующие параграфы изложены по работам [135, 136, 205].

3.6.1 Определение константы распределения электролита

Как было установлено в работе [8], в фазе ПР могут присутствовать НМЭ. Это следует из результатов экспериментов, где в некоторых случаях количество НМЭ в системе превышает расчетное, то есть то количество, которое может находиться в объеме системы при данной концентрации раствора. Объяснить это можно, если предположить, что часть НМЭ находится в ПР, где концентрации компонентов выше.

Активность воды \overline{a}_w в ПР связана с активностью воды a_w во внешнем растворе константой распределения воды:

$$K_w \cdot a_w = \overline{a}_w \tag{61}$$

Зная её величину и a_w , вычисляют \overline{a}_w и, используя их, определяют средние моляльные коэффициенты активности $\gamma_{\pm_{el}}$ для каждого из компонентов фазы ПР и равновесного с ним раствора НМЭ. Коэффициенты активностей электролитов рассчитывали, используя результаты работ Здановского и Микулина [206, 191 С.304—329.], через свойства бинарных растворов:

$$\gamma_{\pm_{el}} = \frac{m_{el}^{bin}}{m_{\Sigma}} \gamma_{\pm_{el}}^{bin} , \qquad (62)$$

где m_{Σ} – суммарная моляльная концентрация раствора m_{el}^{bin} – моляльность электролита в бинарном растворе, с активностью воды, равной активности воды в смешанном растворе; $\gamma_{\pm_{el}}^{bin}$ – средний моляльный коэффициент активности электролита в том же растворе. Коэффициенты активности полярных групп $\bar{\gamma}_{\pm_{RA}}^{bin}$ и $\bar{\gamma}_{\pm_{RB}}^{bin}$ брали из справочных данных для растворов мономерных аналогов исследуемого полимера.

Если в фазу ПР проник НМЭ, то в соответствии с условиями межфазового равновесия значение K_w не должно измениться. То есть активность воды (\bar{a}_w) должна остаться прежней. Это возможно только в том случае, если в фазу ПР электролит переходит с некоторым количеством воды. Таким образом, процесс можно рассматривать как сорбцию полимером раствора НМЭ с концентрацией, соответствующей величине \bar{a}_w .

В результате анализа балансных соотношений между количествами ионообменных групп, НМЭ и воды установлено, что проникновение НМЭ в фазу ПР происходит вследствие замены у части ионообменных групп их гидратных оболочек на оболочки, состоящие из гидратированных ионных пар НМЭ. Образовавшийся ассоциат обладает следующими свойствами:

во-первых, гидратированная ионная пара, связанная с полярной группой, становится компонентом фазы ПР. Поэтому активность НМЭ (\bar{a}_{el}) в фазе ПР 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 внешнего раствора НМЭ (a_{el});

во-вторых, при образовании ассоциата количество заряженных частиц в фазе ПР остается неизменным и равно количеству полярных групп ионита *E*:

$$R^{+}A^{-}\boldsymbol{nH}_{2}\boldsymbol{O} + X^{+}A^{-}\boldsymbol{mH}_{2}\boldsymbol{O} \Leftrightarrow RA\cdots X^{+}A^{-}\boldsymbol{mH}_{2}\boldsymbol{O} + \boldsymbol{nH}_{2}\boldsymbol{O}$$
(63)

В выражении (64) для суммарного количества воды в фазе ПР \bar{n}_w неизвестной является только величина \bar{n}_{AX} – удельная сорбция НМЭ:

$$n_{w} = n_{w}^{RA} (1 - \overline{n}_{AX}) + \frac{\overline{n}_{AX} 55,55}{\overline{m}_{AX}^{bin}}, \qquad (64)$$

Распределение электролитов между ПР и раствором НМЭ по аналогии с распределением воды описывается с помощью констант распределения электролитов

$$\boldsymbol{K}_{d}^{AX} = \frac{\overline{a}_{AX}}{a_{AX}} = \frac{\overline{n}_{AX} \left(\overline{m}_{AX}^{bin} \overline{\gamma}_{\pm_{AX}}^{bin}\right)^{2}}{\left(m_{AX} \gamma_{\pm_{AX}}\right)^{2}}$$
(65)

$$\overline{n}_{AX} = \frac{K_d^{AX} \left(m_{AX} \gamma_{\pm AX} \right)^2}{\left(\overline{m}_{AX}^{bin} \overline{\gamma}_{\pm AX}^{bin} \right)^2}$$
(66)

откуда

Таким образом, использование K_d^{AX} и K_w позволяет получить полную информацию о составе фазы ПР. Само значение K_d^{AX} рассчитывается по уравнению (65) на основании экспериментальных измерений \overline{n}_{AX} .

3.6.2 Разделение электролитов по ионитно-экстракционному механизму

Различное распределение НМЭ между фазой ПР и внешним раствором позволяет реализовывать разделение электролитов по безреагентному т.н. ионитно-экстракционному методу.



Рис. 47. Процесс разделения электролитов по ионитно-экстракционному механизму. Пояснения в тексте.

В колонну с ионитом RA, промытым водой (рис. 47, а), подают раствор смеси электролитов AX и AY. Очевидно, что в данном случае ионного обмена нет, так как и ионит и электролиты имеют общий ион A. Однако электролиты AX и AY частично экстрагируются в фазу РСПЭ. В результате между растворами СПЭ и НМЭ установится новое равновесие.

Пусть селективность ионита к электролиту AY выше, чем к AX. В этом случае падение концентрации электролита AY во внешнем растворе будет происходить быстрее, чем электролита AX. По мере прохождения раствора по колонне весь электролит AY из первых фракций смеси перейдет в фазу РП (рис. 47, б). Поэтому после некоторого количества воды на выходе из

колонны появится чистый раствор *AX*, который можно собирать до тех пор, пока продолжается сорбция электролита *AY* (рис. 47, в). После того, как вся емкость колонны по электролиту *AY* будет отработана, из нее начнет вытекать раствор исходного состава (рис. 47, г).

Несколько иная картина будет наблюдаться при промывке колонны водой. Понятно, что сначала из нее будет вытекать раствор исходного состава, который находился в объеме между гранулами. Кроме того, по мере продвижения по колонне зоны раствор-вода из фазы раствора СПЭ в воду переходят электролиты AX и AY. Их концентрации не отличаются от исходных, пока один из электролитов (в нашем случае AX) полностью не перейдет во внешний раствор. После этого в воду будет переходить только электролит AY, которого в растворе СПЭ накопилось больше (рис. 47, д). В колонне образуется зона чистого раствора AY, который можно отбирать на выходе (рис. 47, е).

3.6.3 Расчет эффективности разделения электролитов ионитно – экстракционным способом без учета размывания фронтов.

Описание равновесия в системе ПР – РНМЭ с помощью констант распределения воды и электролитов позволяет определить активности и концентрации электролитов в фазе ПР, исходя из состава РНМЭ и паспортных характеристик ионита. Это позволяет предсказать эффективность разделения по ионитно – экстракционному методу и рассчитать параметры его производительности.

- 1. На каждой стадии процесса можно определить численные значения следующих величин (рис. 48):
 - a. объемы VI, VII, VIII, VIV, VV, л;
 - b. массы воды или раствора, кг;
 - с. количества НМЭ (моль) и воды (кг);
 - d. концентрации НМЭ, моль/1000 г растворителя.

- 2. Расход воды на один цикл, кг.
- 3. Количество разделяемой за один цикл смеси, л.
- 4. Количество пропущенной за один цикл смеси, л.



Рис. 48. Схема изменения состава фильтрата при вытеснении воды из колонки смесью электролитов *AX* и *AY* (стадии I и II) и последующего вытеснения электролитов *AX* и *AY* водой (стадии III—V). сорбция *AX* < *AY*. 1 – концентрация иона *X*, 2 – концентрация иона *Y*, 3 – концентрация иона *A*.

Для проведения расчета необходимы следующие данные:

- 1. Состав разделяемого раствора: молярные c_{AX} c_{AY} и моляльные m_{AX} m_{AY} концентрации, активность воды a_w .
- 2. Удельная емкость e_m (г-экв/кг) и плотность ρ_R (г/см³) сухого полимера.
- 3. Изотерма сорбции воды полимером
- 4. Константы распределения воды K_w и электролитов K_d^{AX} , K_d^{AX} .
- 5. Зависимости активностей воды a_w и средних мольных коэффициентов активности γ_{\pm} от концентрации в бинарных растворах электролитов *AX* и *AY*.
- 6. Объем аппарата (колонки) V, объем V_R и массу M_R находящегося в колонне полимера, объем воды или раствора в аппарате V_S , емкость полимера в колонне E.

$$V_R = M_R / \rho_R \qquad V_S = V - V_R \qquad E = M_R \cdot e_m \tag{67}$$

Так как для расчета основных параметров процесса необходимы данные по составу СПЭ, равновесного с разделяемой смесью, то на начальном этапе определяют концентрации *AX*, *AY* и воды в РСПЭ (здесь и ниже все уравнения приведены для 1-1 электролитов)

$$\overline{n}_{AX} = \frac{x_{AX} K_d^{AX} m_{AX}^{bin^2} \gamma_{\pm AX}^{bin^2}}{\overline{m}_{AX}^{bin^2} \overline{\gamma}_{\pm AX}^{bin^2}} \qquad \overline{n}_{AY} = \frac{x_{AY} K_d^{AY} m_{AY}^{bin^2} \gamma_{\pm AY}^{bin^2}}{\overline{m}_{AY}^{bin^2} \overline{\gamma}_{\pm AY}^{bin^2}}$$
(68)

$$\overline{n}_{w}^{\Sigma} = \overline{n}_{w} \left(1 - \overline{n}_{AX} - \overline{n}_{AY} \right) + \frac{\overline{n}_{AX} W}{\overline{m}_{AX}^{bin}} + \frac{\overline{n}_{AY} W}{\overline{m}_{AY}^{bin}}$$
(69)

где W – количество воды (моль) в 1 кг.

Количества сорбированных электролитов \overline{q}_{AX} и \overline{q}_{AY} определяются как:

$$\overline{q}_{AX} = \overline{n}_{AX} \cdot E \ \overline{q}_{AY} = \overline{n}_{AY} \cdot E = M_{w}^{\Sigma} \cdot m_{AY}$$
(70)

где M_w^{Σ} – масса воды (кг) в объеме разделенной смеси.

Первая стадия разделения – это вытеснение воды из колонны раствором смеси электролитов AX и AY. При этом из колонны выходит некоторый объем чистой воды V_I , а следом за ним – объем V_{II} раствора очищенного слабее сорбирующегося электролита. Количество электролита AX, в объеме V_{II} рассчитывают по уравнению (71)¹:

$$q_{AX}^{II} = M_{w}^{\Sigma} \cdot m_{AX} - \overline{q}_{AX}$$
(71)

Концентрацию выделенного электролита AX определяют с помощью константы распределения K_d^{AX} :

$$K_{d}^{AX} = \frac{\overline{a}_{AX}}{a_{AX}^{II}} = \frac{\overline{n}_{AX} \left(\overline{m}_{AX}^{bin} \overline{\gamma}_{\pm AX}^{bin}\right)^{2}}{\left(m_{AX}^{II} \gamma_{\pm AX}^{II}\right)^{2}} \Longrightarrow m_{AX}^{II} = \sqrt{\frac{\overline{n}_{AX} \left(\overline{m}_{AX}^{bin} \overline{\gamma}_{\pm AX}^{bin}\right)^{2}}{K_{d}^{AX} \gamma_{\pm AX}^{II}}}$$
(72)

 $^{^{1}}$ Здесь и далее индексы II и V означают, что величины относятся к объемам V_{II} и V_V на рис. 48.

Зная количество выделенного электролита q_{AX}^{II} и его концентрацию m_{AX}^{II} , легко рассчитать объем V_{II} :

$$V_{II} = \frac{q_{AX}^{II}}{c_{AX}^{II}}, \, _{\Gamma \square e} c_{AX}^{II} = \frac{m_{AX}^{II} \cdot \rho_{AX} \cdot 1000}{1000 + m_{AX}^{II} \cdot M_{AX}}$$
(73)

 $\rho_{\scriptscriptstyle AX}$ – плотность раствора AX, $M_{\scriptscriptstyle AX}$ – молярная масса электролита AX.

Для определения V_I учтем, что масса воды в разделенном объеме смеси:

$$M_{w}^{\Sigma} = \frac{\overline{q}_{AX}}{\overline{m}_{AX}^{bin}} + \frac{\overline{q}_{AY}}{\overline{m}_{AY}^{bin}} + \frac{q_{AX}^{II}}{\overline{m}_{AX}^{II}} + \Delta M_{w}$$
(74)

где ΔM_w – масса воды, выделившаяся из смеси после разделения. Тогда:

$$V_{I} = V_{S} - \frac{n_{w}^{\Sigma} E}{W \rho_{w}} + \frac{\Delta M_{w}}{\rho_{w}}$$
(75)

 ho_{w} – плотность воды

Вторая стадия процесса разделения – это промывка колонны, равновесной с раствором разделяемой смеси, водой. Суммарный объем, требующейся для этой цели воды V_{Σ} , складывается из объема неразделенной смеси – V_{III} , объема раствора смеси электролитов, десорбированного из фазы ПР – V_{IV} , и объема раствора с выделенным электролитом $AY - V_V$.

$$V_{\Sigma} = V_{III} + V_{IV} + V_V \tag{76}$$

Объем *V*_{III} находят как разность между общим объемом поданной в колонку смеси и объемом разделенной смеси:

$$V_{III} = V_I + V_{II} - \overline{q}_{AY} / c_{AY} \tag{77}$$

Объем раствора смеси электролитов, десорбирующегося из ПР, очевидно, будет определяться количеством слабее сорбируемого компонента:

$$V_{VI} = \overline{q}_{AX} / c_{AX} \tag{78}$$

Количество выделенного электролита $AY q_{AY}^V$ в V_V находят как разность между общим количеством электролита AY в РП и количеством десорбировавшемся со смесью в V_{IV} :

$$q_{AY}^{V} = \overline{q}_{AY} - m_{AY} \cdot \overline{q}_{AX} / m_{AX}$$
(79)

Концентрацию m_{AY}^V определяют аналогично m_{AX}^{II} (72):

$$m_{AY}^{V} = \sqrt{\frac{\overline{n}_{AY} \left(\overline{m}_{AY}^{bin} \overline{\gamma}_{\pm AY}^{bin}\right)^{2}}{K_{d}^{AX} \gamma_{\pm AY}^{V}}}$$
(80)

И далее аналогично V_{II} (73) рассчитывают V_V :

$$V_{V} = \frac{q_{AY}^{V}}{c_{AY}^{V}}, \text{ rge } c_{AY}^{V} = \frac{m_{AY}^{V} \cdot \rho_{AY} \cdot 1000}{1000 + m_{AY}^{V} \cdot M_{AY}}$$
(81)

Таким образом, решая уравнения (57—71) можно получить полную информацию о количествах и составах растворов выделенных из конкретной разделяемой смеси.

Проверка соответствия теоретически рассчитанных параметров процесса разделения результатам, полученным экспериментально, была проведена на системе AB-17х8–HCl–KCl. Она характеризуется доступными справочными данными, а также точностью и простотой анализа состава раствора. Сорбция хлористого калия этим ионитом практически отсутствует, что упрощает описание процесса и, соответственно, его расчет. Тем не менее, ошибки при определении некоторых экспериментальных величин достигают 30-40%. Это связано в основном с определением удельных величин ионита и проблемами масштабирования (объемы разделительных колонн были не всегда достаточны для получения равновесных данных).

В таблице 3. 17 приведен перечень растворов этой системы, с которыми были проведены эксперименты. В таблице 3.18 представлены результаты сравнения расчетных величин с экспериментальными.

											, i	i i	, u
			Φ	аза РНМ	Фаза РП								
№ п/п	С _{НСІ} , моль/л	С _{КСІ} , моль/л	т _{нсі} , моль/кг	т _{ксі} , моль/кг	x _{HCl}	$a_{_w}$	$\gamma^{bin}_{\pm HCl}$	m_{HCl}^{bin}	\overline{a}_{w}	$\overline{n}_{_{\scriptscriptstyle W}},$ моль/г-экв	\overline{m}_{HCl}^{bin} , моль/кг	$ar{\gamma}^{bin}_{\pm HCl}$	$\overline{n}_{HCl},$ моль/г-экв
1^{*}	0,5	1,46	0,51	1,53	0,26	0,931	0,937	1,74	0,763	8,50	4,64	2,119	0,06
2	1,26	1,26	1,29	1,31	0,50	0,903	1,053	2,31	0,740	7,70	4,98	2,370	0,17
3	1,88	1,88	1,96	2,00	0,50	0,842	1,417	3,78	0,690	6,16	5,70	2,992	0,39
4	1,90	1,90	1,98	2,02	0,50	0,840	1,431	3,41	0,689	6,13	5,72	3,013	0,32
5	0,78	3,12	0,79	3,46	0,20	0,850	1,361	3,24	0,697	6,31	5,60	2,905	0,12
6	3,14	0,78	3,36	0,80	0,80	0,809	1,676	3,91	0,664	5,94	6,19	3,374	0,59
7	0,46	3,66	0,46	4,14	0,11	0,843	1,413	3,35	0,691	6,17	5,69	2,985	0,07
8	3,94	0,26	4,29	0,26	0,94	0,773	2,003	4,46	0,634	6,95	6,61	3,940	0,87
9	1,20	1,30	1,23	1,35	0,48	0,904	1,021	2,19	0,741	7,74	5,02	2,418	0,13

Таблица 3.16 Исходные данные и результаты расчета удельной сорбции HCl в системах, состоящих из СПЭ (AB-17х8), HMЭ (HCl, KCl) и воды. Цилиндрическая колонна объемом 960 мл; E=1640 мг-экв; $K_w = 0.82$, $K_d^{HCl} = 7.9$, $K_d^{KCl} := 0$

*Объем колонны 2200 мл

т _{нсі} , моль/кг	т _{ксі} , моль/кг	V, мл	Е, мг-экв	<i>п</i> _w , моль∕ г-экв	V _I , мл	V _I ^{эксп} , мл	$\Delta V_I \ \%$, <i>m^{II} ксі</i> , моль/кг	ти ^{II эксп} моль/кг	Δm^{II}_{KCl} , %	<i>q</i> ^{II} _{KCl} , мг-экв	q_{KCl}^{II} ^{эксп} , мг-экв	$\Delta q^{II}_{KCl},\ \%$	V _{II} , мл	V _{II} эксп, мл	$\Delta V_{_{II}}, \ \%$
0,51	1,53	2200	3763	8,50	784	1008	22	1,58	1,53	3	628	898	30	417	614	32
1,29	1,31	960	1640	7,70	339	390	13	1,43	1,31	9	279	293	5	205	234	12
1,96	2,00	960	1640	6,16	385	400	4	2,29	2,02	13	653	629	4	308	345	11
1,98	2,02	960	1640	6,13	386	385	0	2,32	2,09	11	531	581	9	248	323	23
0,79	3,46	960	1640	6,31	380	412	8	3,65	3,58	2	830	987	16	255	276	7
3,36	0,80	960	1640	5,94	391	400	2	0,98	0,88	11	230	214	7	243	248	2
0,46	4,14	960	1640	6,17	384	404	5	4,27	4,45	4	1001	1303	23	267	293	9
4,29	0,26	960	1640	6,95	361	380	5	0,30	0,26	14	88	75	17	300	300	0
1,23	1,35	960	1640	7,74	338	375	10	1,46	1,35	8	231	303	24	166	193	14

Таблица 3.17 Экспериментальные и теоретически рассчитанные параметры разделения HCl и KCl на ионите AB-17х8. І стадия.

II стадия.

X _{HCl}	q^V_{HCl} мг-экв	q_{HCl}^{V} ^{эксп} , мг-экв	$\Delta q^{\scriptscriptstyle V}_{\scriptscriptstyle HCl}$, %	т ^V _{HCl} , моль/кг	ти проставля и прости	$\Delta m^V_{HCl}, \ \%$	V _{III} +V _{IV} , мл	<i>V_{III}+V_{IV}</i> эксп., мл	∆V, %	V_V , мл	V _V ^{эксп} , мл	ΔV_V , %
0,26	207	288	28	0,96	1,13	15	786	1005	22	222	239	7
0,50	275	276	0	1,72	1,72	0	326	386	16	167	234	29
0,50	639	547	17	2,74	3,03	10	353	400	12	249	269	7
0,50	519	583	11	2,77	3,08	10	360	417	14	200	184	9
0,20	190	205	7	1,96	2,14	8	391	390	0	103	110	7
0,80	964	959	1	3,72	3,74	1	327	400	18	280	244	15
0,11	112	121	7	1,68	1,72	2	407	389	5	70	82	14
0,94	1432	1024	40	4,34	4,34	0	298	361	18	359	281	28
0,48	211	276	24	1,67	1,66	1	329	394	17	131	140	6

4 Выводы.

- 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 паре (эффект Шредера). Экспериментально определены количества воды, поглощаемые полимерами дополнительно из жидкой фазы.
- Впервые показано, что вода, дополнительно поглощаемая полимерами в жидкой фазе, десорбируется из них с постоянной скоростью, отвечающей давлению насыщенного водяного пара.
- 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.
- Определены активности воды в системах вода-сшитый гидрофильный полимер. Предложена эмпирическая методика расчета активностей воды в растворе полимера при различной степени сшивки.

5 Список литературы

- 2 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.
- 3 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.
- 4 Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып.2. С.198— 210.
- 5 Школьников Е.И., Елкина И.П., Волков В.В. Способ анализа пористой структуры// Пат. РФ №2141642.
- 6 Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления// Доклады академии наук. 2001. Т.378. №4.. С.507—510.
- 7 Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов// М.: Химия., 1976. 208с. С.123-129.
- 8 Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte// React. Funct. Polymer. 1999. V.41. P.213—225.
- 9 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.
- 10 Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты// Алма-ата: Наука, 1979, 304 с.

¹ Химическая энциклопедия// М.: Сов. энцикл. 1988. Т.2. С. 448.

- 11 Даванков В.А., Цюрупа М.П. Сверхсшитый полистирол новый тип сорбентов //Итоги науки и техники. 1984. Т.5. С. 32.
- 12 Васильев А. А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот// Ленинград: Наука, Ленингр. отд-ние, 1971. 299 с.
- 13 Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения// М.: Госхимиздат, 1960. 365 с.
- 14 Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справочник/ Под. ред. Б.Н. Ласкорина// М.: ВНИИХТ. Гос. комитет по использованию атомной энергии, 1989. 149 с.
- 15 Вдовина Г.П., Давидов Е.Р., Молчанова С.И., Темина А.В. Макросетчатый карбоксильный катионить КБ-2т для разделения белков и пептидов// VII Всес. конф. по применению ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии (ИОНИТЫ-91). Тезисы докл. Воронеж. 1991. С. 205-206.
- 16 Шур А.М.Высокомолекулярные соединения// М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
- 17 Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах/ Пер.с франц.// М.: Мир, 1967, 431 с.
- 18 Wiley R.H., Maybery G. Tracer techniques for the determination of monomer reactivity ratios. IV. Copolymerization characteristics of some divinyl monomers// J. Polym. Sci. 1963. Part A. V.1. Issue 1. P.217—226.
- 19 Patterson J.A. Preparation of cross-linked polisyrens and their derivatives for use as solid support or isoluble reagrnts In: Biochemical aspects of Reaction on Solid Supports/ Ed. G. R. Stark// New York: Acad. Press. 1971. P. 189-213.
- 20 Wiley R.H., Davis B.Monomer reactivity ratios for the styrene/o-divinylbenzene copolymerization// J. Polym. Sci. 1963. Part B. V.1. Issue 9. P. 463-464.
- 21 Wiley R.H., Probhara Rao S., Jin J.-J., Kim K.S. Monomer Reactivity Ratios from High Conversion Copolymerization of Styrene with meta- and with para-Divinylbenzene // J. Macromol. Sci. 1970, Part A, V.4. Issue 7. P.1453-1462

- 22 Popov G., Steibitz V., Schwachula G. Die Auswertung von Copolymerisationsdaten nach der Methode von SKEIST am Beispiel der Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol//Acta Polym. 1979. V.30. Issue 7. P.412-415.
- 23 Макарова С.Б. Литвак Ж.М., Вахтина И.А., Егоров Е.В.Использование гельхроматографии для исследования степени упорядоченности трехмерных сополимеров//Высокомол. соед. 1971. Сер. А Т.13. №9. С.2160-2161.
- 24 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена// М.: Изд. ин. лит., 1962. 490 с.
- 25 Schlfigl R., Stein B. Experimentalle Bestimmung des Ummegfaktoos bei Diffusion in geqnollenen Gelen// J. phys. Chem. N.F. 1957. Bd. 13. № 1. S. 111-112.
- 26 Тагер А.А. Физикохимия полимеров// М. Научный мир, 2007. 576 с.
- 27 Гольдринг С.Н. Неоднородность и физико-химические свойства ионитов// Ионный обмен/Под ред. Я. Маринского// М.: Мир, 1968. С.76-103.
- 28 Bartholin M., Spitz R., // Abstr. of 7-th Discussion Conference «Polymer Networks». Karlovy–Vary. 1980. P. C.62.
- 29 Тагер А.А. Цилипоткина М.В. Маковская Э.Б., Люстгартен Е.И., Пашков А.Б., Лагунова М.А. Влияние растворителя, в среде которого происходит полимеризация, на пористую структуру «сшитых» сополимеров// Высокомол. соед. 1971. Т.13А. №10. С.2370-2379.
- 30 Seidl J. et al.//Advanc. in polym. Sci., Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung/ 1967. V.5. P.113.
- 31 Ергожин Е.Е.// В кн.: Мономеры и полимеры. Ч.2. Алма-Ата: Наука, 1969. С.53.
- 32 Футиваки Ютака, Насикадзи Такаси// J. Water and Waste. 1967. V.9. P.833.
- 33 Самсонов Г.В., Пасечник В.А. Ионный обмен и набухание ионитов.// Успехи химии. 1969. Т.38. Вып.7. С.1257-1293.
- 34 Юрченко В.С. и др.// Тр. Ленингр. хим.-фарм. ин-та. 1968. Вып. 25. С.121.

- 35 Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressman T. R. E. Solvent-modified polymer networks. Part II. Effect of structure on cation-exchange kinetics in sulphonated styrene–divinylbenzene copolymers // J. Chem. Soc. 1963. P.2779.
- 36 Kunin R., Meitzner E. A., Oline J. A., Fisher S. A., Frisch N.. Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Develop. 1962. V.1. P. 140 - 144
- 37 Abrams I.M. High Porosity Polystyrene Cation Exchange Resins // Ind. Eng. Chem.1956. V.48. Iss.9. P.1469—1472.
- 38 Seidl J., Malinsky J. Chem. průmysl. 1961. V.11. P.446. Цит. по [].
- 39 Тагер А.А., Пашков А.Б., Цилипоткина М.В., Быкова. Н.И. К вопросу о причине высокой сорбционной способности ионообменных смол// Высокомол. соед. 1960. Т.2. С.997—1000.
- 40 Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Пашков А.Б., Люсгартен Е.И., .Иткина М.И. Пористость сополимеров, ситрезированных в присутствии неполимеризующегося растворителя// Пласт. массы. 1966. №.3. С.23—27.
- 41 Štamberg J., Radl V.// Ionexy. Praha. 1962. Цит. по [].
- 42 Dorfner K. Ionenaustauscher; Eigenschaften und Anwendungen // Berlin, De Gruyter, 1964. 211 p.
- 43 Сайдл И., Малински Я., Душек К. Ионообменные каркасы с пористой структурой на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом.// Пласт. массы. 1963. №12. С.7—13.
- 44 Seidl J., Malinsky J.// Chem. průmysl. 1963. V.13. P.100. Цит. по [].
- 45 Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ.// Л.: Наука, 1969. 335 с.
- 46 Dickel G., Hartmann J. Uber das thermodynamische Verhalten von Kunstharz Kationen – Austauschere bei der Wasseraufnahme// Z. Phys. Chem. N.F. 1960. Bd.23. H1/2. S.1—28.

- 47 Пестрак А.Ф., Солдатов В.С. Особенности набухания слабосетчатого сульфокатионита// Коллоидн. журн. 1973. Т.35. Вып.4. С.783—786.
- 48 Немцова Н.Н., Пасечник В.А., Кольцов А.И., Самсонов Г.В. Исследование состояния воды в ионитах Дауэкс-50W и некоторых поликонденсационных ионитах// Коллоидн. журн. 1976. Т.38. Вып.2. С.382—385.
- 49 Alexander W.A., Markson A.M., McAuley A. The Distribution of Water in Cationexchange Resins// J. Chem. Soc. 1965. August. P.4330—4335.
- 50 Boyd G.E., Soldano B.A. Osmotic Free Energies of Ion-exchangers. Thermodynamic Consideration// Z. Electrochem. 1953. Bd.57. №3. S. 162-170.
- 51 Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А. Взаимодействие ионообменных смол с водой// Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим. 1961. №.22. Вып.4.-С. 102—110.
- 52 Кисельгоф Г.В., Архангельский Л.К., Матерова Е.А. Влияние обменной емкости на сорбцию паров воды сульфокатионитами// В сб.: Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд. ЛГУ.1982. В.3. С.27—30.
- 53 Вешев С.А., Пивоваров М.М., Архангельский Л.К. Поглощение воды смешанными H⁺—Mg²⁺ и H⁺—Ba²⁺ формами сульфокатионитов// В сб.: Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд. ЛГУ, 1982. В.3. С.35—39.
- 54 Boyd G.E., Soldano B.A. Osmotic Free Energies of Ion-exchangers. Thermodynamic Consideration// Z. Electrochem. 1953. Bd.57. №3. S. 162-170.
- 55 Некряч Е.Ф., Горохватская Н.В., Аврамчук Л.П., Куриленко О.Д. Гидрофильность сульфостирольного катионита КУ-2// Укр. хим. ж. Т.32. №8. С.809-816.
- 56 Немцова Н.Н., Пасечник В.А., Кольцов А.И., Самсонов Г.В. Исследование состояния воды в ионитах Дауэкс-50W и некоторых поликонденсационных ионитах// Коллоидн. журн. 1976. Т.38. Вып.2. С.382—385.
- 57 Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах// Пер.с франц. М.: Мир, 1967.431 с.

- 58 Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxmann M.H. Studies on Ion-exchange Resins. V. Water Vapor Sorption// J. Coll. Sci. 1952. V.7. №5. P.511—533.
- 59 Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов// М.: Химия, 1976, 208с.
- 60 Архангельский Л.К., Матерова Е.А., Кисельгоф Г.В. Изучение ионообменного равновесия. Обмен ионов на сульфокатионитах с разным содержанием дивинилбензола// Вестник ЛГУ. Сер. хим. 1965. №16. С.74—82.
- 61 Rodewald H. Uber Quellungs- und Benetzungserscheinungen.// Z. phyz. Chem. 1900.Bd.33. S. 593—604.
- 62 Новицкая Л.В., Юревич Л.В., Сосинович З.И., Солдатов В.С. Термодинамика сорбции воды анионитом Дауэкс 1х8 в солевых формах галогенид-ионов.// Коллоидн. журн. 1973. Т.35. №6. С. 1183—1185.
- 63 Schroeder P. Ueber Erstarrungs und Quellungserscheinungen von Gelatine// Z. phys. Chem. 1903. B.45. S.75—117.
- 64 Струсовская Н.Л. Развитие представлений о студнеобразном состоянии высокомолекулярных соединений: Дисс... канд. хим. наук. М.: ИИЕТ АН СССР, 1979.
- 65 Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей// М.: Химия, 1975. 232 с.
- 66 Детерман Г. Гель-хроматография// Пер. с нем. М.: Мир, 1970. 252 с.
- 67 Химическая энциклопедия// М.: Сов. энцикл., 1988. Т.1. 623 с.
- 68 Rodewald H. Untersuchungen über die Quellung der Stärke.// Kiel, Leipzig, 1896.
- 69 Pauli Wo.// Ergebn. Physiol. 1904. Bd.3. S.155. Цит. по: Липатов С.М. Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды)// Минск.: Изд. АН БССР, 1934. 162 с.
- 70 Ионообменные методы очистки веществ/ Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: Изд. ВГУ, 1984. 372 с.

- 71 Duvernoy. Zur Kenntniss des Kristallinischen u amorphen Zustand // Chem. Centr.1874. Bd.3. S.428—432, 440—446.
- 72 Rodewald H. Thermodynamic der Quellung mit spezieller Anwendung auf die Starke und deren Molekulargewichts bestimmung// Z. phys. Chem. 1897. Bd.24. S.193—220.
- 73 Rodewald H., Kattein A. Die spezifische Warme der Weizen—starke als Funktion ihres Wassergehalts und der Temperatur// Z. phys. Chem. 1900. Bd.33. № 5–6. S.540—544.
- 74 Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Самченко З.А., Куриленко О.Д. Сорбционнотермохимическое исследование гидратации макропористого сульфокатионита КУ-23// Укр. хим. журн. 1972. Т.38. Вып.6. С.581—586.
- 75 Железнова И.В., Рудман А.Р., Калюжная Р.И., Венгерова Н.В., Эльцефон Б.С. Влияние различных факторов на состояние воды и свойства гидрогелей полиэлектролитных комплексов медицинского назначения// Хим.-фармац. ж. 1988. №2. С.227—231.
- 76 Марчевская Ю.М., Куриленко О.Д. Формы связи влаги в ионитах по данным термографического анализа// Журн. физ. химии. 1965. Т.39. №11. С.2849—2850.
- 77 Quinke H. Ueber Imbibition// Pfluger's Arch. ges. Physiol. 1870. Bd.3. S.332-338.
- 78 Ludeking Ch. Ueber das physikalische Verhalten von Losungen der Colloide// Ann. Phys. und Chem. N.F. 1888. Bd.35. S.552—557.
- 79 Липатов С.М. Проблемы учения о лиофильных коллоидах// Минск: Изд. АН БССР, 1941. 176 с.
- 80 Липатов С.М., Меерсон С.И. Термодинамические свойства высокополимеров// В сб.: Коллоиды в процессах пищевой индустрии/ Под ред. А.В. Думанского. М.: Пищепромиздат, 1946. С.121—131.
- 81 Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров// М.: Химия, изд. 2-е, 1967. 231 с.
- 82 Краткая химическая энциклопедия// ред. кол. И.Л. Кнунянц и др., М.: Советская Энциклопедия, 1961. Т.1. С.826.

- 83 Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров// М: Химия, 1974. 255 с.
- 84 Schroeder P., Uber Erstarrungs and Quallengserscheinungen vo Gelatine// Z. Phys. Chem. 1903. V.45. P.75.
- 85 Wolf L.K., Büchner E.H., Über das Schroedersche Paradoxon// Z. Phys.Chem. 1915.
 V.89. P.271.
- 86 Bankroft W.L. // The action of water vapour on gelatine/J. Phys. Chem. 1912. V16.
 B5. P.395—406.
- 87 Musty J.W., Pattle R.E., Smith P.J.A., The swelling of rubber in liquid and vapor (Schroeder's paradox)// J. Appl. Chem. 1966. V.16. P.221.
- 88 White H.J., Bring H. The adsjrbtion of water by swelling high polymer materials// Text, Researchs. 1947 V.17., №10. P.523—553.
- 89 Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Адамова Л.В., Колмакова Л.К. //Исследование сорбции низкомолекулярных веществ из жидких и парообразных сред на полимерах./Высокомол. соединения., 1974. Серия Б. Т. 16. №12. С, с.911—913.
- 90 Morton W.B., Hearle J.W.S. //Physical properties of textile fibers. Manchester London, 1962. P.161—172.
- 91 Гребенников С.Ф. Сорбция паров щриентированными и не ориентированными полимерами. Дисс... докт. хим. наук. Ленинград, 1985г.
- 92 Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А., Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов // М: Высш. шк., 2006. 444с.
- 93 Borchard W., Horsmann M., Veeman W.S. Swelling of physically cross-linked copolymers in water wapour. / European Polymer Journal, 39 (2003) p. 1809—1816.
- 94 Bass M., Freger V. An experimental study of Schroeder's paradox in Nafion and Dowex polymer electrolytes.// Desalination 199 (2006) p.277—279.
- 95 Onishi L.M., Prausnitz J.M., Newman J., Water Nafion equilibria. Absence of Schroeder's paradox// J. Phys. Chem. B, 2007 111 (34), , p.10166—10173

- 96 Jeck S., Scharfer P., Kind M. Water sorption in physically cross-linked poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental investigation of Schroeder's paradox./ J. Membrane Scinse, 337, 2009 p.291—296.
- 97 Vallieres C., Winkelmann D., Roizard D., Favre E., Scharfer P., Kind M. On Schroeder's paradox/ Journal of Membrane Science 278 (2006) 357–364
- 98 [Flory P.J., Rehner J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks,/ J. Chem. Phys. 11(1943) 512–526.
- 99 Gottlieb M., Gaylord R.J., Experimental tests of entanglement models of rubber elasticity. 2. Swelling/ Macromolecules 17 (1984) 2024–2030.
- 100 Choi P., Datta R. Sorption in Proton- Membranes. An Explanation of Schroeder's paradox // J. Electrochem. Soc, №150, (Is.12), 2003, p E601—E607.
- 101 Choi P., Jalani N., H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. I. Membrane Swelling, Sorbtion, and Ion- Exchange Equilibrium // J. Electrochem. Soc, №152, (Is.3), 2005, p E84—E89.
- 102 Пастухов А. В., Даванков В. А. Аномальный десвеллинг пористых сетчатых полимеров // Доклады Академии наук. (Химия). 2006. Т. 410, N 6. С. 767-770.
- 103 1. P. Costamagna and S. Srinivasan, J. Power Sources, 102, 242 (2001).
- 104 46. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, Electrochim. Acta, 40, 297 (1995).
- 105 2. M. L. Perry and T. F. Fuller, J. Electrochem. Soc., 149, S59 (2002).
- 106 5. S. J. Paddison, R. Paul, and T. A. Zawodzinski, Jr., J. Chem. Phys., 115, 7753 (2001).
- 107 47. N. Agmon, Chem. Phys. Lett., 244, 456 (1995).
- 108 48. T. Sakai, H. Takenaka, and E. Torikai, J. Electrochem. Soc., 133,88 (1986).
- 109 18. T. Okada, G. Xie, and M. Meeg, Electrochim. Acta, 43, 2141 (1998).

- 110 Adam Z. Weber* and John Newman** Transport in Polymer-Electrolyte Membranes
 I. Physical Model// Journal of The Electrochemical Society, 150 (7) A1008-A1015 (2003)
- 111 Adam Z. Weber*,zand John Newman**Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical Model// Journal of The Electrochemical Society, 151 (2) A311-A325 (2004)
- 112 Вода в полимерах/ Под ред С.М. Роуленда. М.: Мир, 1984. 555 с.
- 113 Gregor H.P., Belle J., Marcus R.A. Studies on Ion-exchange Resins. IX. Capacity and Specific Volumes of Quaternary Base Anion Exchange Resins// J. Am. Chem. Soc. 1954. V.76. №7. P.1984—1987.
- 114 Gregor H.P. A General Thermodynamic Theory of Ion-exchange Process// J. Am. Chem. Soc. 1948. V.70. P.1293—1293.
- 115 Lazare L., Sundheim B.R., Gregor H.R. A Model for Cross-linked Polyelectrolytes. // J. Phys. Chem. 1956. V.60. P.641. Цит. по: .
- 116 Иониты в химической технологии // Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416с.
- 117 Harris F.E., Rice S.A. Model for Ion-Exchange Resins// J. Chem. Phys. 1956. V.2., №6. P.1258.
- 118 Rice S.A., Harris F.E. Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions // Z. phys. Chem. N.F. 1956. Bd.8. S.207—239.].
- 119 Katchalsky A., Künzle O., Kuhn W. Behavior of polyvalent polymeric ions in solution // J. Polym. Sci. 1950. V.5. Issue 3. P.283.
- 120 Птицын О.Б. Теория растворов полиэлектролитов. 1. Размеры молекул полиэлектролитов при малых степенях ионизации// Высокомол. соед. 1961. Т.З. №7. С.1084—1090.

- 121 Katchalsky A., Lifson S. Mazur J., The electrostatic free energy of polyelectrolyte solutions. I. Randomly kinked macromolecules // J. Polym. Sci. 1953. V.11. Issue 5 P.409.
- 122 Katchalsky A. Polyelectrolyte gels// Progr. Biophys. 1954. V.4. P.1—59. 123
 Michaeli I., Katchalsky A. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels // J. Polym.
 Sci. 1957. V.23. Issue 104 P.683—696.
- 124 Кузнецова Е.М., Филиппов О.А. Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными катионообменниками// Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №6. С.1071—1075.
- 125 Кузнецова Е.М., Груздева М.А. Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильноосновными обменниками// Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №6. С.1136—1138.
- 126 Кузнецова Е.М. Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными катионитами в форме многозарядных ионов при 298.15К// Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №9. С.1616—1619.
- 127 Кузнецова Е.М. Теоретическое описание концентрационного коэффициента активности "сильных" электролитов// Докл. АН СССР. 1982. Т.264. №2. С.360— 363.
- 128 Кузнецова Е.М. Количественное описание термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в различных растворителях и широком интервале концентраций// Журн. физ. химии. 1993. Т.67. №9. С.1765—1775.
- 129 Гантман А.И. Основные закономерности сорбции воды полимерными ионитами// Журн. физ. химии. 1992. Т.66. Вып.7. С.1713—1735.
- 130 Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена.// Л.: «Химия». 1970. 336с. стр.40—48.

- 131 Glueckauf E. A Theoretical Treatment of Cation Exchangers. I. The Prediction of Equilibrium Constants from Osmotic Data// Proc. Roy. Soc. 1952. V.A214. №1117. P.207—225.
- 132 Gregor G., Frederick M.// Ann. N. Y. Acad. Sci. 1956. V.57. №3/ В сб.: Ионообменные смолы в медицине и биохимии. М.: ИЛ. 1956.
- 133 Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. / Изучение равновесия ионит-раствор на примере сульфокатионита КУ-2. // Ж. физ. химии. 1994. Т.68. № 6. С.1109—1113.
- 134 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.
- 135 Ферапонтов Н.Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и применение. Дисс... докт. хим. наук. Москва.. МГУ. 2001.
- 136 Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Thermodynamics of interphase equilibrium in system ion exchange-solution of low molecular weight electrolyte.// React. Funct. Polym. 2006. V.66. P.1749-1756.
- 137 Белавцева Е. М., Титова Е. Ф. О методе замораживания-травления при электронно-микроскопическом исследовагии водных растворов и студней полимеров//Высокомол. соед. 1972. Т.А14. №7. С.1659—1661.
- 138 Иовлева М.М., Бандурян С.И., Папков С.П. Электронно-микроскопическое изучение полимерных студней //Высокомол. соед. 1968. Т.Б10. №3. С.166—169.
- 139 Иовлева М. М., Бандурян С. И., Папков С. П. Электронно-микроскопическое исследование застудневания вискозы// Хим. волокна.. 1968. № 3. С.34—35.
- 140 Иовлева М.М., Бандурян С.И., Папков С.П. Макроструктура полимеров, выделенных из растворов//Высокомол. соед. 1969. Т.Б11. № 6. С.406—409.

- 141 Иовлева М.М., Бандурян С.И., Папков С.П. Электронно-микроскопическое изучение студней некоторых кристаллизующихся полимеровние //Высокомол. соед. 1970. Т.Б12. № 9. С.708—710.
- 142 Bandurjan S.I., Iowlewa M.M., Papkow S.P. Elektronen-mikroskopishe Untersuchung der Struktur koagulierter Viskose in Abhängigkeit von der Reife//Faserf. u. Textilt.
 1971. Bd.22. № 10. S.477–481.
- 143 Верцнер В.Н., Щетнев Ю.Ф. Использование медленных электронов в просвечивающем лектронном микроскопе//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т.32, № 4, С.923—927.
- 144 Папков С. П., Щетнев Ю.Ф., Иовлева М.М., Бандурян С.И. Применение медленных электронов для изучения полимерных студней //Высокомол. соед. 1971. Сер. Б. Т. 13. №10. С.720—722.
- 145 Малофеева И.М., Аверьянова В.М.//В.кн.: Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров. Саратов: Изд. Саратовского университета. 1971. C.18—21.
- 146. Слонимский Г. Л., Китайгородский А.И., Белавцева В.М. Толстогузов В.Б.
 Мальцева И.И. Надмолекулярная структура водного студня желатины
 //Высокомол. соед. 1968. Т.Б10. № 9. С.640—641. 180
- 147 Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии// Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 404 с.
- 148 Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов// Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1989. 208 с.
- 149 Манк В.В., Лещенко В.П., Куриленко О.Д., Зубенко Н.Ф. Исследование состояния воды в слабокислотном катионите КБ-4П-2 методом ЯМР// Докл. АН СССР. 1972. Т.202. №2. С.377—379.

- 150 Манк В.В., Гребенюк В.Д. Куриленко О.Д. Исследование чисел гидратации ионообменных смол методом ЯМР// Докл. АН СССР. 1972. Т.203. №5. С.1115– 1117.
- 151 Куриленко О.Д., Гребенюк В.Д., Манк В.В. Изучение состояния воды в ионообменных смолах методом ЯМР// Вестн. АН УССР. 1973. №11. С.28—40.
- 152 Frankel L. S. Nuclear Magnetic Resonance Method for Determing the Moisture Holding Capacity of Cation Exchange Resins as Function of Temperathure// Analyt. Chem. 1973. V.45. №8. P.1570—1571.
- 153 Быстров Г.С., Григорьева Г.А., Мазитов Р.К., Николаев Н.И. Ядерная релаксация протонов воды в фазе катионита КУ-2х8// Коллоидн. журн. 1973. Т.35. №2. С.336—338.
- 154 Куриленко О.Д., Гребенюк В.Д., Манк В.В. Изучение состояния воды в ионообменных смолах методом ЯМР// Вестн. АН УССР. 1973. №11. С.28—40.
- 155 Николаев Н.И., Григорьева Г.Л., Волков В.И. и др. Современные физические методы исследования ионитов// Ионный обмен/ Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 91—110.
- 156 Ребров А.В., Озерин А.Н., Якунин А.Н., Дрейман Н.А., Тимофеев С.В., Попков Ю.М., Бакеев Н.Ф. Изучение фазового состояния воды в перфторированных мембранах методом малоуглового рентгеновского рассеяния// Высокомол. соед. 1987. Т.29. №7. С.1453—1457.
- 157 Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Аврамчук Л.П., Куриленко О.Д. Гидратация слабокислотного катионита КБ-4// Укр. хим. журн. 1968. Т.34. №10. С.1245— 1248.
- 158 Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия// Минск: Наука и техника, 1972. 224 с.
- 159 Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Самченко З. А., Куриленко О.Д.
 Термодинамика гидратации сильнокислотного катионита КУ-5// Укр. хим. журн.
 1971. Т.37.№10. С.1013—1017.

- 160 Самченко З.А., Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д. Теплота смачивания и гидрофильность макропористого сульфокатионита КУ-23// Укр. хим. журн. 1972. Т.38. №5. С.462—465.
- 161 Новицкая Л.В., Солдатов В.С., Сосинович З.И. Термодинамика сорбции воды солевыми формами карбоксильного катионита КБ-4П-2// Коллоидн. журн. 1973. Т.35. №3. С.583—586.
- 162 Крылов Е.А. Термодинамика гидратации водородной и ряда солевых форм промышленного катионита СГ-1// Дисс... канд. хим. наук. Горьковский. Гос. унт., 1980.
- 163 Годовский Ю.Г. Теплоемкость// Энцикл. полимеров. М.: Сов. энциклоп. 1977. Т.3. С.597—599.
- 164 Деодар С., Лунер Ф. Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии// В сб. Вода в полимерах/ Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 273.
- 165 Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Атаманенко И.Д. Дворкина Г.А. Структурная неоднородность ионообменных мембран в набухшем рабочем состоянии и методы ее изучения// Химия и технология воды. 1989. Т.11. №6. С.491—497.
- 166 Тверской В.А., Шевлякова И.В., Федотов Ю.А., Кравченко В.В. Состояние воды в сульфокатионитовых мембранах различной структуры// Высокомол. соединения. 1995. Т.37. С.549—553.
- 167 Березина И.П., Вольфкович Ю.М., Кононенко Н.А., Блинов Н.А. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии// Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С. 912—916.
- 168 Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.Н. Развитие принципа обобщенной проводимости к описанию явлений переноса в дисперсных системах// Журн.физ. химии. 1980. Т.54. №6. С.1518—1522.
- 169 Zabololsky V.I., Nikonenko V.V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties III// Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181—198.

- 170 Govindan K.R., Indian J. Technol. 1964. V.2. №11. P. 367—364.
- 171 Кустова Л.В. Расчет концентрационных констант равновесия обмена однозарядных ионов из данных по сорбции паров воды ионитами// Дисс... канд. хим. наук. М. МГУ. 1969.
- 172 Кустова Л.В., Горшков В.И. Изучение сорбции паров воды ионитами изопиестическим методом.// Вестн. МГУ. Хим. 1969. Вып. 4. С.110—112.
- 173 Sundheim B.R. Waxman M.H., Gregor H.P. Studies on ion-exchange resins. VII.
 Water vapor sorption by cross-linked polystyrenesulfonic acid resins// J.Phys.Chem.
 1953. V.57. № 9. P.974-978.
- 174 Pepper K.W., Reichenberg D., Hale D.K. Properties of ion- exchange resins in relation to their structure. Part IV. Swelling and shrinkage of sulphonated polystyrenes of different cross-linking// J. Chem. Soc. 1952. №99. P.3129—3136.
- 175 Вольфковнч Ю.М., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И., Багоцкий В.С. Метод контактной эталонной порометрии.//Докл. АН СССР. 1977. Т.232. С.603—610.
 Авт. свид. СССР № 543852. Бюлл. изобр. № 3 за 1977 г.
- 176 Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии// Электрохимия. 1980. Т. 16. №11. С.1620—1652.
- 177 Вольфкович 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.
- 178 Вольфкович. Ю.М., Дрейман Н.А., Беляева О.Н., Блинов И.А. Исследование перфторированных катионообменных мембран методом эталонной порометрии// Электрохимия. 1988. Т.24. №3. С.352—358.
- 179 Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфкович Ю.М. Гидрофильные свойства гетерогенных ионитовых мембран// Электрохимия. 1994. Т.30. № 3. С.366—373.
- 180 Заболотцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах.// М: Наука, 1996. 400 с.

- 181 Тагер А.Л., Цилипоткина М.В. Пористая структура полимеров и механизм сорбции// Успехи химии. 1978. Т.42. №1. С.152—175.
- 182 Березина Н.П., Кононенко И.А., Демина О.А. Влияние природы противоиона на электрохимические и гидратационные свойства сульфокатионитовой мембраны МК-40// Электрохимия. 1993. Т.29. №8. С. 955—959.
- 183 Берд Р., Стьюард В., Лайтфут Е. Явления переноса// М.: Химия, 1974.677 с.
- 184 Современная теория капиллярности// Под ред. Русанова А.И. и Гудрича Ф.Ч. Л.: Химия, 1980. 340 с.
- 185 Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeev S. /Water electrotransport in membrane systems: Experiment and model description.// J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 207—229.
- 186 Фридрихсберг Д.А. /Курс коллоидной химии// Л.: Химия. 1984. 368; с.
- 187 Bebris N. K., Kiselev A. V., Mokeev V. Ya., Nikitin Yu. S., Yashin Ya. I., Zaizeva G. E. //Macroporous Silica as an Adsorbent for Molecular Chromatography/ Chromatographia. V 4. № 3. 1971. P.93—97.
- 188 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.
- 189 Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып.2. С.198— 210.
- 190 Шелковникова Л.А., Сарвин В.А., Ферапонтов Н. Б. Влияние внешних условий на набухание гелевых полистирольных катионитов со средней сшивкой// Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С 660—666.
- 191 Вопросы физической химии растворов электролитов/ Сб. статей под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.

- 192 Boyd G.E., Vaslow F., Schwarz A., Chase J.W. //J. Phys. Chem. 1967. V.71. №12. P.3879.
- 193 Справочник химика/Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия. 1964. Т.З. 1005с.
- 194 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.
- 195 Lapanje S., Dolar D. Thermodynamic functions of swelling of cross-linked polystyrenesulphonic acid resins. 1. Resins in the hydrogen state// Z. Phys. Chem. N.F. 1958. Bd.18. H.1/2. S.11—25.
- 196 Каталог продуктов фирмы Purolite 2003 г
- 197 Тробов Х.Т. Равновесия между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов// Дисс... канд. хим. наук. М. МГУ, 1994.
- 198 Ферапонтов Н.Б., Коробов М.В. Влияние полимерной сетки на активность воды, в фазе раствора сшитого полиэлектролита// Журн. физ. химии. 2005. Т.79. №11. С. 1—5.
- 199 Кавалерская Н.В. Ферапонтов Н.Б. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2009. Т9. Вып.3. С. 433—440.
- 200 Яковлев И.А., Буданов М.В. Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов// Биоорганическая химия. 1979. Т.5. № 11. С.1728—1734.
- 201 Тереньев В.А. Термодинамика водородной связи// Саратов: Изд. Саратовск. унта. 1973. 246 с. (с.3-4).
- 202 Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфокислотах.// Ж. физ. химии., 2008, Т.82, №11, С. 2074—2080.

- 203 Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р. Расчет термодинамической константы равновесия ионного обмена в рамках теории гетерогенного строения зерна ионита.// Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2001. Т.1. Вып. 2. С.270—272.
- 204 Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах //Мн.: Наука и техника, 1988. 360 с.
- 205 Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. Описание межфазового равновесия в системе ионит-раствор и определение константы ионообменного равновесия. Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2005. Т. 5. Вып. 1.С.124—137.
- 206 Здановский А. Б. Закономерности изменения сойств смешанных растворов //Труды соляной лаборатории. Изд. АН СССР. 1936. Вып. 6.