ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VI 1964 № 9

УДК 678.01:53+678.743

ПРОНИКНОВЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЧЕРЕЗ ФТОРЛОН

А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова

Как известно, проникновение электролитов через полимеры является одним из решающих факторов защитного действия антикоррозионных покрытий.

Принято считать, что проницаемость лакокрасочных покрытий для агрессивных жидкостей определяется пористостью пленки [1, 2]. Различают два вида пор [3]: микроскопические поры, видимые в оптический микроскоп, и так называемые структурные поры, определяемые неплотностью упаковки макромолекул, сопоставимые с размерами обычных молекул.

В ряде работ исследовалось проникновение неорганических жидкостей — растворов электролитов через полимерные пленки [1, 2, 4, 5]. Авторы рассматривают полимерную пленку как капиллярно-пористую систему. Исходя из этого, не следует ожидать значительных различий в величине проницаемости электролитов, поскольку речь идет о проникновении через полимер раствора электролита как жидкостной фазы. Обычно определяют проницаемость защитной пленки для 3—5% раствора хлористого калия.

В этих представлениях существенны два момента. Во-первых, величина проницаемости является функцией природы полимера и способа приготовления пленки, и, во-вторых, как следствие, не должно быть существенных различий в проницаемости через данный полимер различных электролитов.

С расширением производства химически стойких полимеров (полиизобутилена, полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, фторопластов и т. д.) появилась возможность использовать эти полимеры в качестве антикоррозионных покрытий для защиты от весьма агрессивных концентрированных растворов электролитов. Было установлено, что данный полимер может в одних средах защищать металл, в то время как в других покрытие быстро выходит из строя. При этом целостность и физико-механические свойства пленок часто не меняются, в противоположность тому, что обычно имеет место в случае лакокрасочных покрытий. Так, в работе [6] показано, что фторлон практически непроницаем для концентрированной серной и легко проницаем для концентрированных азотной и соляной кислот и что пленка фторлона не имеет видимых дефектов и не меняет своих механических свойств после пребывания в электролитах. Наблюдаемое резкое различие в проницаемости фторлона для этих электролитов авторы объясняют различием в размере молекул [7]. Однако, исходя из этих представлений, непонятно, почему азотная кислота проникает быстрее соляной, хотя размер молекул азотной кислоты

больше, чем молекул соляной кислоты. Так, длина связи N = O в ионе NO_3^- равна $d_{NO} = 1{,}21$ Å, длина связи в хлористом водороде $d_{HCl} = 1{,}28$ Å [8].

Таким образом, в настоящее время нет удовлетворительного объяснения резкого отличия в проницаемости разных электролитов через химически стойкие, не набухающие в воде полимеры.

В настоящей работе сделана попытка выяснить механизм проникновения электролитов через химически стойкий полимер путем сопоставления величин проницаемости для различных электролитов.

Экспериментальная часть

В качестве полимера был выбран фторлон, как химически стойкий полимер и в тоже время хорошо проницаемый для некоторых электролитов. Фторлон, являющийся сополимером тетрафторэтилена и фтористого винилидена, хорошо кристаллизуется [9] и его аморфные области при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии [10]. Пленки готовили многослойным нанесением фторлона из смеси растворителей [11] на алюминиевые пластины. Концентрация раствора составляла 10%. После высыхания лака на воздухе, пластины помещали в термостат

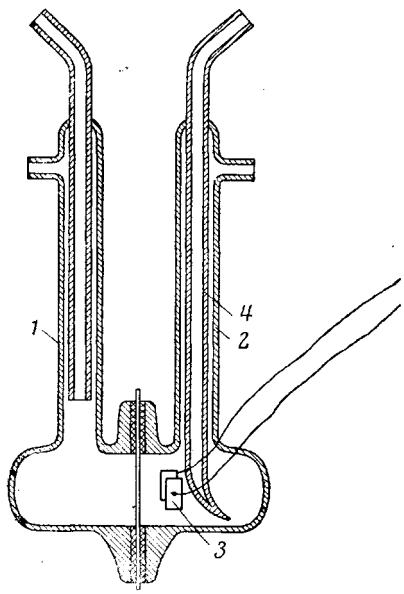

Рис. 1

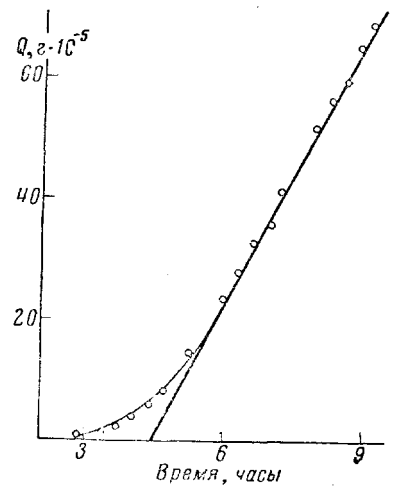

Рис. 2

Рис. 1. Диффузионная ячейка для измерения проницаемости электролитов через полимерные пленки

Рис. 2. Временная зависимость количества проникшего через пленку фторлона (толщина 80 μ) электролита (раствор HCl — 32,5%)

и сушили при 50, 100 и 150° в течение 1,5 час. По достижении достаточной толщины (100—150 μ) покрытие подвергали дополнительной термообработке при 160° в течение 2 час. Пленку освобождали от подложки погружением в воду. Толщину пленки определяли взвешиванием образцов с известной площадью. Удельный вес пленки, определенный пикнометрически, оказался равным 1,914 *г/см*³.

В работе применяли химически чистые реактивы. Для измерения величины проницаемости полимера для электролита мы воспользовались известной методикой [12], видоизменив прибор.

Ячейка состояла из двух полуячеек (рис. 1), между фланцами которых зажималась исследуемая пленка с прокладками из химически стойкого фторсодержащего эластомера фторопласт-32. Фланцы поджимались зажимами. В одну из полуячеек *1* заливали электролит при температуре опыта, в другую *2*, снабженную платиновыми электродами *3* — бидистиллат с удельной электропроводностью $5 \cdot 10^{-6}$ 1/*ом*. Было установлено, что для получения правильных отсчетов электропроводности необходимо легкое перемешивание воды в измерительной части ячейки. Это достигалось периодическим всасыванием воды в трубку *4*, производимым перед каждым измерением.

Электропроводность измеряли при помощи кондуктометра ОК-102. Ячейку помещали в бак воздушного термостата, погруженного в ультратермостат Гепплера.

О проникновении электролита через полимер судили по увеличению электропроводности воды со временем. Для перехода к кривым «количество проникшего вещества — время» строили градуировочные кривые зависимости сопротивления раствора электролита от его нормальной концентрации. В наших опытах сопротивление воды за время опыта изменялось на 1,5—2 порядка при общем количестве проникшего вещества до $5 \cdot 10^{-4}$ *г* при площади пленки 3 *см*^{2}. Следует отметить, что на-

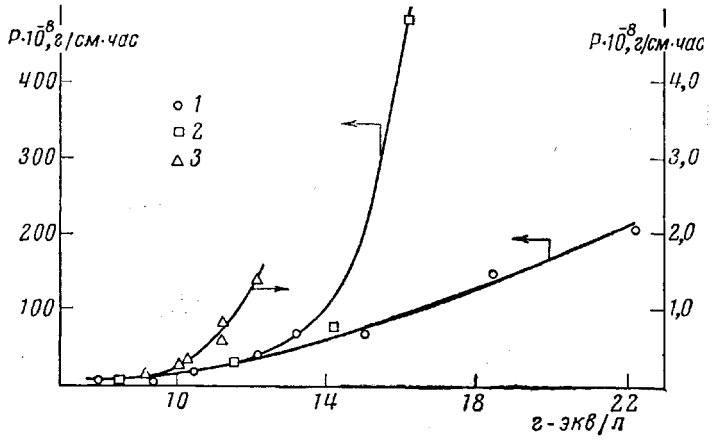

Рис. 3. Концентрационная зависимость проницаемости азотной, соляной (при 50°) и уксусной (при 42°) кислот через фторлон:

1 — азотная кислота, *2* — уксусная кислота, *3* — соляная кислота

стоящим методом можно довольно уверенно измерять величину проницаемости порядка $5 \cdot 10^{-9}$ *г/см · час*. Характерная кривая «количество проникшего вещества — время» дана на рис. 2. По прямолинейному участку кривой, отвечающему стационарному процессу проникновения электролита через полимер, рассчитывали проницаемость по формуле:

$$P = Ql / St, \qquad (1)$$

где l — толщина пленки, *см*; S — площадь соприкосновения ее с электролитом, *см*^{2}; Q — количество проникшего электролита, *г/час*. Величины проницаемости приводятся ниже в граммах на сантиметр в час.

Были проведены опыты с концентрированной серной (96%), фосфорной (40%) кислотами, с концентрированными растворами солей (KNO_3, KCl — 40%) при 50°. В течение месяца не было обнаружено никаких следов проникновения этих электролитов. Напротив, концентрированные растворы азотной, соляной и уксусной кислот, а также раствор аммиака проникают через полимер уже через несколько десятков минут. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости проницаемости азотной и соляной кислот при 50° и уксусной кислоты при 42°. Следует отметить, что для разбавленной соляной кислоты (концентрация 1 *г-экв/л*) не обнаружено следов проникновения электролита в измерительную часть ячейки при 50° в течение 800 час.

Обсуждение результатов

Основные факты, установленные в экспериментальной части работы, заключаются в следующем. Пленка фторлона проницаема для одних электролитов и не проницаема для других. Скорость проникновения электролитов через мембрану растет не пропорционально концентрации электролитов в водном растворе, а значительно быстрее. Эти факты не могут быть удовлетворительно объяснены, если для описания переноса электролита через мембрану использовать представления о ней как о капиллярно-пористой системе. В этом случае трудно ожидать появления столь существенной разницы в скорости проникновения ионов, эффективные радиусы которых близки по величине [13]. Характер концентрационной зависимости проницаемости при этом также не находит объяснения.

Для описания проникновения электролитов через ненабухающий в воде полимер целесообразно использовать представления, разработанные для процессов проникновения газов и паров [14, 15]. Правомерность такой аналогии может быть установлена рассмотрением вопроса о диссоциации электролита в полимере. Если электролит в полимере не диссоциирован, то такая аналогия допустима, так как поведение молекул HCl, HNO_3, CH_3COOH и др. в полимере не должно отличаться от поведения молекул H_2O, NH_3, SO_2 и др., проникновение которых через полимеры хорошо изучено [15—17].

Причиной диссоциации электролита является снижение энергии взаимодействия ионов в среде с высокой диэлектрической проницаемостью и взаимодействие ионов с растворителем. Понижение диэлектрической проницаемости очень резко уменьшает константу диссоциации. Так, в работе [18] показано, что константа диссоциации йодистого цезия в зависимости от диэлектрической проницаемости среды (смеси воды и диоксана) изменяется от $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ при $\varepsilon = 5{,}8$ до $5 \cdot 10^{-13}$ при $\varepsilon = 3{,}2$. Расчет константы диссоциации хлористого натрия для газообразного состояния при $\varepsilon = 1$, приведенный в [19], дает константу диссоциации 10^{-89}, т. е. электролит не диссоциирован. У фторопласта-3, фторопласта-4 и полиэтилена $\varepsilon = 2—4$ и эта величина не изменяется при увлажнении, при этом константа диссоциации, рассчитанная аналогично, равна 10^{-20}. Даже при диэлектрической проницаемости, равной 10, константа диссоциации будет равна 10^{-7}, т. е. подавляющая часть электролита в полимере будет находиться в недиссоциированном состоянии. Таким образом, можно полагать, что в ненабухающих в воде полимерах электролиты не диссоциированы и проникновение электролитов должно подчиняться тем же закономерностям, что и проникновение газов и инертных паров.

Процесс переноса молекул газа через мембрану состоит из следующих стадий: сорбции молекул газа поверхностью полимера, диффузии их через толщу мембраны и десорбции на противоположной стороне. Очевидно, что наибольшие отличия между проникновением из газовой фазы и из водного раствора относятся к стадии сорбции, так как если в первом случае имеется двухкомпонентная система, то во втором мы имеем дело с трехкомпонентной системой. Поэтому при дальнейшем изложении основное внимание уделено стадии сорбции *.

Концентрация сорбируемых молекул в слое полимера, находящемся в контакте с газовой фазой, близка к равновесной [22], поэтому соотношение между концентрациями проникающих молекул в поверхностном слое полимера и в газовой фазе может быть подвергнуто термодинамическому анализу. Изменение свободной энергии при растворении газа в полимере $\Delta G_{\text{сорб}}$ связано с константой растворимости σ [14, 15]. Процесс перехода электролита из фазы водного раствора в полимер может быть представлен двумя последовательными процессами: испарением электролита из водной фазы и сорбцией полимером газообразного электролита. Изменения свободной энергии в этих процессах связаны с соответствующими константами равновесия

$$\Delta G_{\text{исп}} = -RT \ln k_{\text{исп}}, \tag{2}$$

$$\Delta G_{\text{сорб}} = -RT \ln \sigma. \tag{3}$$

Очевидно, что изменение свободной энергии $\Delta G_{\text{экстр}}$ при переходе электролита из водного раствора в полимер запишется так:

$$\Delta G_{\text{экстр}} = \Delta G_{\text{исп}} + \Delta G_{\text{сорб}}. \tag{4}$$

---

* Исследованию проникновения неэлектролитов из водных растворов через биологические мембраны посвящены фундаментальные работы Эйринга и Даниелли [20, 21].

Поскольку

$$\Delta G_{\text{экстр}} = -RT \ln k_{\text{экстр}}, \tag{5}$$

где $k_{\text{экстр}}$ — константа распределения электролита между полимером и водной фазой, то из уравнений (2), (3), (4), (5) получаем:

$$k_{\text{экстр}} = k_{\text{исп}} \cdot \sigma. \tag{6}$$

Следовательно, константа распределения электролита между фазой полимера и водной фазой может быть выражена в виде произведения константы растворимости газообразного электролита в полимере σ и константы, характеризующей распределение электролита между водной и газовой фазами $k_{\text{исп}}$. Для различных газов и полимеров величина σ меняется в довольно широких пределах от 10^{-2} до 10^3 *см*^{3}/*см*$^3 \cdot$ *атм* [15]. Данных о константах равновесия в системах «водный раствор электролита — насыщенный пар электролита над раствором» очень мало и они относятся к наиболее летучим электролитам, но даже в этом случае величина $k_{\text{исп}}$ имеет порядок 10^{-7} для HCl и HNO_3 и 10^{-9} для HBr и HJ [23]. Для KCl $k_{\text{исп}} \approx 10^{-32}$ (вычислено по данным [24]). Таким образом, из-за малости величины $k_{\text{исп}}$, по сравнению с величиной σ, порядок величины $k_{\text{экстр}}$, т. е. сорбируемость полимером электролита из водного раствора электролита, практически определяется сродством электролита к водной фазе, а для двух электролитов A и B, видимо, справедливо:

$$\frac{k_{\text{экстр}_A}}{k_{\text{экстр}_B}} \approx \frac{k_{\text{исп}_A}}{k_{\text{исп}_B}}. \tag{7}$$

Такое утверждение справедливо лишь при сравнении электролитов, у которых отношение $k_{\text{исп}_A} / k_{\text{исп}_B}$ на несколько порядков больше отношения σ_A / σ_B или для электролитов, у которых $\sigma_A / \sigma_B \approx 1$.

Рассмотрим взаимодействие электролита с водой. В общем случае величина ΔG связана с изменением энтальпии ΔH и энтропии ΔS соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{8}$$

Для равновесия «водный раствор электролита — электролит в вакууме» величина ΔH_i равняется сумме дифференциальной теплоты растворения при бесконечном разбавлении $-\Delta \bar{H}_i$ и скрытой теплоты испарения λ, если чистый электролит является жидкостью. Для большинства электролитов данные по ΔG и ΔS этого процесса отсутствуют. Для растворов HCl, HBr и HJ изменения энтропии при испарении весьма близки по величине и различия в ΔG определяются различиями в ΔH. Поэтому в первом приближении представляется возможным принять, что для электролитов A и B справедливо:

$$\Delta G_{\text{исп}_A} - \Delta G_{\text{исп}_B} \approx \Delta H_A - \Delta H_B. \tag{9}$$

Из уравнения (9) следует, что

$$\Delta H_A - \Delta H_B \approx \Delta G_{\text{исп}_A} - \Delta G_{\text{исп}_B} = -RT \ln \frac{k_{\text{исп}_A}}{k_{\text{исп}_B}}$$

или

$$\frac{k_{\text{исп}_A}}{k_{\text{исп}_B}} \approx \exp \frac{\Delta H_B - \Delta H_A}{RT}. \tag{10}$$

Принимая во внимание (7), получаем:

$$\frac{k_{\text{экстр}_A}}{k_{\text{экстр}_B}} \approx \exp \frac{\Delta H_B - \Delta H_A}{RT}. \tag{11}$$

Рассмотрим соотношение констант экстракции для серной и азотной кислот при 298° К. Для жидкой серной кислоты имеем:

$$\Delta H_{H_2SO_4} = \lambda - \Delta\overline{H}_{H_2SO_4}. \qquad (12)$$

Подставляя в (12) значения λ и $\Delta\overline{H}_i$ из [25], получаем $\Delta H_{H_2SO_4} = 29{,}8$ *ккал/моль*. Аналогично для азотной кислоты получаем $H\Delta_{HNO_3} = 13{,}4$ *ккал/моль*. Подставляя эти значения в уравнение (11), получим:

$$\frac{k_{\text{экстр}\,H_2SO_4}}{k_{\text{экстр}\,HNO_3}} \approx 10^{-11}.$$

Даже если принятые допущения завысили полученный результат на несколько порядков, то и в этом случае оказывается, что серная кислота практически не должна сорбироваться полимером. У растворов солей сумма скрытых теплот плавления и испарения достигает величины 40—50 *ккал/моль*, т. е. они обладают чрезвычайно низкой летучестью, поэтому весьма маловероятно, чтобы эти электролиты могли переходить из водного раствора в полимер.

Изложенные выше представления позволяют объяснить приведенные нами эксперименты. Непроницаемость фторлона для серной и фосфорной кислот, а также для растворов солей связана не с величиной молекул электролита, а с тем, что не может произойти первый этап процесса проникновения — сорбция. С другой стороны, фторлон проницаем для веществ, которые легко испаряются из водного раствора — HNO_3, HCl, NH_3, CH_3COOH. Таким образом, сравнительно малая работа выхода молекул электролита из раствора данной концентрации является необходимым условием для осуществления процесса проникновения электролита в полимер, однако она не может количественно определять проникающую способность электролита, так как в этом случае уже нельзя пренебрегать различиями во взаимодействии разных электролитов с полимером. По-видимому, различной сорбируемостью следует объяснить тот факт, что фторлон значительно более проницаем для азотной кислоты (10^{-6} *г/см·час*), чем для соляной кислоты (10^{-8} *г/см·час*) (см. рис. 3). В общем случае различие в проницаемости кислот может быть связано как с различной сорбируемостью, так и с различием в коэффициенте диффузии. Расчеты коэффициентов диффузии кислот во фторлоне по методу Дайнеса — Бэррера [14] показали, что коэффициент диффузии азотной кислоты в 2—4 раза выше, чем коэффициент диффузии хлористого водорода. Таким образом, различия в коэффициентах диффузии слишком малы, чтобы ими можно было объяснить различие в проницаемости. Последнее, вероятно, обусловлено различной сорбируемостью. Такое предположение согласуется с литературными данными по экстракции минеральных кислот органическими растворителями. В работе [26] приведен следующий ряд по убывающей способности экстрагироваться:

$CCl_3COOH > HNO_3 > HClO_4 > HJ > HBr > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$.

Количество электролита, проникающего в полимер, зависит не только от константы распределения, но и от активности электролита в водном растворе. Равновесная активность электролита в поверхностном слое полимера $a_{пол}$ связана с активностью электролита в растворе известным соотношением:

$$a_{пол} = k \cdot a_{водн}, \qquad (13)$$

где $a_{водн}$ — активность электролита в водном растворе, k — константа равновесия.

Если принять, что коэффициент активности электролита в полимере равен единице, то зависимость равновесной концентрации электролита

в полимере $c_{пол}$ от активности электролита в водном растворе может быть выражена таким образом:

$$c_{пол} = k \cdot a_{водн.} \qquad (14)$$

При изменении концентрации соляной кислоты в растворе от 16 до 1 *г-экв/л* ее активность уменьшается в миллион раз [27]; во столько же раз должна измениться и концентрация хлористого водорода в полимере. Поскольку поток вещества через мембрану пропорционален разности концентраций на ее границах, то при постоянной концентрации на выходной стороне его величина будет определяться концентрацией на входной стороне. Если эта концентрация весьма мала, то и поток вещества будет мал. Таким образом, при низкой активности в растворе мембрана может оказаться практически «непроницаемой» для вещества, концентрация которого в полимере невелика. Действительно, мы не обнаружили проникновения соляной кислоты через пленку фторлона в течение 800 час. при концентрации соляной кислоты 1 *г-экв/л*. В то же время проникновение соляной кислоты из концентрированных растворов обнаруживалось уже через 60—90 мин.

Аналогичным образом может быть объяснен и быстрый рост проницаемости фторлона при увеличении концентрации водных растворов (рис. 3). Проницаемость пропорциональна активности электролита в водном растворе, последняя же с ростом концентрации увеличивается экспоненциально, поэтому зависимость проницаемости от концентрации электролита близка к экспоненциальной.

Следует подчеркнуть, что все изложенное выше относится лишь к полимерам, находящимся при температуре, превышающей температуру стеклования, и справедливо лишь в тех случаях, когда взаимодействие электролита с полимером мало по сравнению с взаимодействием между электролитом и водой.

Авторы приносят глубокую благодарность А. А. Тагер за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении настоящей статьи.

Выводы

1. Исследовано проникновение ряда электролитов через фторлон. Обнаружено отсутствие проникновения нелетучих электролитов, таких как растворы H_2SO_4, H_3PO_4 и солей, и заметная проницаемость летучих — растворов HCl, HNO_3 и др.

2. Расчетом показано, что в полимерах с низким значением диэлектрической проницаемости электролит может существовать только в недиссоциированном состоянии.

3. Различия в проникающей способности электролитов объясняются различной сорбцией их полимером. На основе приближенной термодинамической оценки показано, что сорбция полимером электролита из водного раствора в основном определяется работой выхода молекул электролита из водного раствора.

4. Показано, что проницаемость летучих электролитов через фторлон зависит от активности электролита в водном растворе.

Уральский научно-исследовательский химический институт, Свердловск

Поступила в редакцию 13 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, А. Ф. Лунев, В. И. Гедговд, Сб. Исследования по коррозии металлов, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1960, вып. 8, 264.
2. И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, С. В. Якубович, Лакокрас. матер., 1962, № 2, 58.
3. F. Weinmann, Dtsch. Farben-Z., 12, 136, 1958.

4. F. H. Garnes, S. R. M. Ellis, J. C. Gill, J. Appl. Chem., 6, 407, 1956.
5. Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский, В. В. Леонов, Ж. физ. химии, 35, 367, 1961.
6. Д. Д. Чегодаев, Ленинградская пром-сть, 1958, № 2, 84.
7. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты, Госхимиздат, 1960.
8. Landolt-Börnstein, Phusikalisch-Chemische Tabellen, Aufl., 2 Teil. S. 6, 1951.
9. Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова, Ж. физ. химии, **33**, 262, 1959.
10. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, Лакокрас. матер., 1962, № 6, 37.
11. Т. Н. Николаева, З. М. Лабецкая, Пласт. массы, 1962, № 4, 67.
12. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Т. Н. Михайлов, Каучук и резина, 1958, № 7, 11.
13. С. Глесстон, Введение в электрохимию, Изд. ин. лит., 1951, 206.
14. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. ин. лит., 1948, 420.
15. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, **20**, 213, 1951.
16. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.
17. H. Braunlisch, H. Lenhart, Kolloid-Z., **177**, 24, 1961.
18. Е. М. Рыжиков, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **36**, 2205, 1962.
19. А. М. Розен, Сб. Экстракция, вып. 1, Госатомиздат, 1962, 18.
20. B. I. Zwolinski, H. Eiring, C. E. Reese, J. Phys. Colloid. Chem., **53**, 1426, 1949.
21. I. F. Danielli, Trans. Faraday Soc., **37**, 121, 1941.
22. D. Richman, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 82, 509, 1960.
23. Г. Н. Льюис, М. Рэнделл, Химическая термодинамика, ОНТИ — Химтеорет, 1936, 497.
24. Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Publishing 1961—1962, p. 43.
25. Справочник химика, т. 3, Госхимиздат, 1952.
26. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так, Экстракция неорганических соединений, Госатомиздат, 1962.
27. Г. Н. Льюис, М. Рэнделл, Химическая термодинамика, ОНТИ — Химтеорет, 1936.

PENETRATION OF CONCENTRATED ELECTROLYTE SOLUTIONS INTO FTORLON

A. L. Shterenson, Yu. E. Lobanov, S. F. Konovalova

Summary

The penetration of concentrated electrolyte solutions (H_2SO_4, H_3PO_4, KNO_3, HCl, HNO_3 and NH_3 at 50°, and CH_3COOH at 42°) into Ftorlon (F-42) has been investigated. Considerable permeability of F-42 of HCl, HNO_3, CH_3COOH and NH_3 has been observed. Based on thermodynamic estimations it has been shown that the difference in permeability is determined by the work function of electrolyte molecules from the aqueous solution. The mechanism of the infiltration of the above electrolytes is similar to that of gas infiltration, since, as has been shown in the study, in the polymer the electrolyte can exist only in the undissociated state. A nonlinear concentration dependence of the penetrability of the electrolytes from aqeous solutions has feen found. This is ascribed to the change in concentration of the electrolyte in the polymer depending on the change in its activity in the aqueous solution.