

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+183.123.2)

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНITA ПУТЕМ ФИКСАЦИИ СОПОЛИМЕРА
НА СТЕКЛЯННОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Шатаева Л. Е.

Измерена разность потенциалов электродов с полимерным покрытием (карбоксильный кationит типа Биокарб-Т) по отношению к стандартному стеклянному электроду в зависимости от степени нейтрализации карбоксильных групп противоионами различного вида (кальций, медь, аммоний, триэтилбензиламмоний, лизин). Обнаруженная экспериментально линейная зависимость разности потенциалов от pH раствора подтверждает справедливость предложенного ранее теоретического подхода.

Известны попытки исследовать мембранные свойства полимерных материалов, используя их в комбинации с pH-чувствительными электродами [1]. С этой же целью использовали коллоидное покрытие стеклянного электрода с последующей модификацией электрода поли-L-лизином [2]. Нами использован этот подход для исследования электрохимических свойств спиртных карбоксильных полиэлектролитов, являющихся моделью высокопроницаемого кationита Биокарб-Т.

Поверхность стеклянных электродов ЭСЛ-41Г-04 или ЭСЛ-41Г-04 после обработки аппретом погружали в исходную мономерную смесь метакриловой кислоты и 1,3,5-гексагидротриакрилуретана [3]. Сополимеризацию проводили в ограниченном объеме, так что объем сополимера, присоединенного к одному электроду, не превышал 1,5 мл. Полученные катионаобменные модифицированные электроды (КМЭ) отмывали в воде и вымачивали в 5%-ной уксусной кислоте. Материал, присоединенный к электроду, обнаруживал все ионообменные и сорбционные свойства, описанные ранее для кationита КМТ [4], однако ионообменные процессы при значениях pH раствора >6,25 приводили к механическому разрушению полиэлектролитного покрытия КМЭ. Для измерений использовали КМЭ в водородной форме или при невысоких степенях ионизации с различными противоионами. Для осуществления частичной ионизации КМЭ уравновешивали в течение 5–10 суток с растворами солей натрия, аммония, триэтилбензиламмония, кальция и лизина. Затем каждый электрод отмывали водой и хранили в воде на холода.

Электрохимический потенциал КМЭ измеряли по отношению к стандартному стеклянному pH электроду. Подключая электроды к милливольтметру, измеряли разность потенциалов между КМЭ и электродом ЭСЛ-41Г-04, помещая их в 0,05 M буферные растворы с различным значением pH. Средний разброс при повторных измерениях составлял 2 мв.

При подключении электрода к измерительной схеме разность потенциалов измеряли в течение 3–10 мин. При длительном выдерживании КМЭ в буферном растворе, pH которого не соответствовало pH равновесного раствора при установлении данной степени ионизации КМЭ, разность потенциалов постепенно уменьшалась за счет протекания реакции ионного обмена с участием катионов буферного раствора. Однако скорость этих ионообменных реакций при низких степенях ионизации КМЭ обычно невелика, и показания прибора были достаточно стабильны и воспроизводимы при повторных сменах внешних буферных растворов. Измеряемая величина ΔE не зависела от природы аниона буферного раствора, от площади поверхности электрода и от объема укрепленного на электроде полиэлектролита. Полученные результаты представлены на рисунке. Угол наклона графика ΔE от pH буферного раствора для водородной формы КМЭ в пределах погрешности соответствовал перистовской величине и равнялся 59 ± 2 мв. Угол наклона графика ΔE от pH внешнего раствора для частично ионизированных форм КМЭ зависел от природы противоиона и равнялся для аммиачной и триэтилбензиламмонийной формы 50 ± 2 мв, для кальциевой и медной формы 48 ± 4 мв, а для КМЭ с сорбированным лизином зависел от pH внешнего раствора.

Наблюдаемое явление свидетельствует о существовании разности потенциала (электрокинетического или граничного) между различными ионными формами поли-

электролита в неравновесных условиях. Существование этой разности было подтверждено измерением ΔE для различных пар КМЭ в ионизированной и неионизированной формах.

Ранее нами было предложено аналитическое рассмотрение электрохимического состояния спиртого полиэлектролита в зависимости от степени ионизации карбоксильных групп [5]. Согласно этому рассмотрению, углы наклона ΔE от pH должны отличаться только для тех противоионов, которые различаются в потенциометрическом титровании данного полиэлектролита, а именно

$$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial(\text{pH})} = \frac{F}{RT} \left(1 + \frac{1}{2n} \right),$$

где n — угол наклона потенциометрического графика в координатах Гендерсона — Гассельбаха. Соответствующие значения n для потенциометрического титрования натрием и триэтилбензиламмонием (ТЭБА), найденные ранее [5], предсказывают



разность электростатических потенциалов КМЭ в натриевой и ТЭБА-форме 7,5 мв на единицу pH, что по порядку величины совпадает с измеренным значением 9 ± 2 мв.

Можно предполагать, что наблюдаемая разница электрохимических свойств полиэлектролита в различных ионных формах вносит определенный вклад в изменение свободной энергии ионного обмена на этих формах, особенно в том случае, когда сорбция одного из противоионов сопровождается изменением его зарядового состояния: как видно из рисунка, КМЭ с сорбированным лизином представляет собой пример такой системы. В области pH 2—5,5 наклон графика $\partial(\Delta E)/\partial(\text{pH})$ меньше, чем для КМЭ с двухвалентными металлами, а при $\text{pH} > 6$ угол наклона значительно увеличивается. Изменение угла наклона происходит в той области pH, где можно предполагать перезарядку молекулы лизина.

Измеренные величины ΔE представляют собой неравновесные характеристики КМЭ в разных ионных формах, и их изменение во времени зависит от проводимости матрицы полиэлектролита, в частности от подвижности протонов в изучаемых системах. По-видимому, предложенный метод — нанесение полиэлектролитной матрицы на поверхность стеклянного электрода — может оказаться полезным и для кинетических исследований слабо диссоциированных полиэлектролитов.

Автор выражает признательность К. П. Папуковой за помощь в работе.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Sollner, I. Abrams, C. W. Carr, J. Gen. Physiol., 24, 467, 1941.
2. G. N. Ling, A. Physical Theory of the Living State, New York — London, 1962, p. 273.
3. Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Б. В. Москевич, Л. К. Шатаева, А. А. Селезнева, И. М. Огородникова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A18, 355, 1976.
4. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
5. Л. К. Шатаева, И. А. Чернова, И. Вацек, Г. В. Самсонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 353.

MEASUREMENT OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF CARBOXYL CATIONITE BY DEPOSITION
OF COPOLYMER ON A GLASS ELECTRODE

Shataeva L. K.

Summary

The potential difference of electrodes with polymeric coatings (carboxyl cationite-Biocarb-T) has been measured against a standard glass electrode as affected by the degree of neutralization of the carboxyl groups by various counterions (calcium, copper, ammonium, triethylbenzylammonium, lysine). The experimentally observed linear dependence of the potential difference on solution pH confirms the validity of the theoretical approach suggested earlier.

УДК 541(64+24)

**О ВОССТАНОВЛЕНИИ ИСТИННЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО ДАННЫМ «УСЕЧЕННОГО» РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

Терентьев Л. М., Будтов В. П.

Рассмотрен важный вопрос о компенсации неизбежных «потерь» в области высоко- и низкомолекулярного «хвостов» ММР практически при любых экспериментальных методах анализа. Предложен достаточно простой методический прием, основанный на расчете разных моментов распределения при наличии усечения на нижнем или верхнем «хвосте» ММР. Конкретные расчеты проведены для логарифмически нормального и обобщенного экспоненциального распределения. Доказана точность и относительная простота получения реальных ММР по усеченным.

При анализе процессов полимеризации и поликонденсации, установлении корреляции между структурой и свойствами полимеров все шире используется информация о ММР и моментах распределения, которые характеризуются различными средними молекулярными массами. Несмотря на большие успехи [1, 2] в области развития методов определения ММР и ММ, получаемая информация обладает общим недостатком, в большей или меньшей степени характерным для всех методов определения ММ. Этот недостаток связан с тем, что экспериментально определяемое ММР является «усеченным», а экспериментально определяемые ММ являются моментами «усеченного» распределения. «Усеченностью» ММР мы называем то, что в зависимости от применяемого метода экспериментатор не может получить информацию о высокомолекулярном или низкомолекулярном «хвосте» ММР.

Хорошо известно [3], что в зависимости от применяемой мембрани в осмотическом методе определения ММ, низкомолекулярные цепи полимера проходят через мембрану и не дают вклада в осмотическое давление. Таким образом, экспериментально определяемая среднечисленная ММ является первым моментом «усеченного» по нижней границе ММР. Аналогичным образом в скоростной седиментации не наблюдается седиментация низкомолекулярных фракций ММР, т. е. происходит «усечение истинного ММР по нижней границе». Для очень полидисперсных достаточно высокомолекулярных образцов происходит «усечение» ММР по верхней границе, т. е. уже при разгоне центрифуги высокомолекулярные фракции оседают на дно кюветы и не дают вклада в экспериментально наблюдаемую картину распределения концентрации в кювете. Предложенный в [4] метод «фиксированной координаты» в значительной степени, хотя и не полностью, позволяет избежать этого недостатка. Аналогичные замечания можно сделать об информации, даваемой методом ГПХ. Усечение ММР в этом методе зависит от наличия у экспериментатора разделяющих колонок, линейности калибровки, стабильности нулевой линии и т. д. Мы не будем приводить еще примеры, укажем только, что специально проведенное исследование для той или иной конкретной установки по определению ММР или ММ позволяет определить нижнюю или верхнюю границы усечения ММР.

Вопрос о восстановлении параметров истинного распределения по данным «усеченного», экспериментально полученного распределения неоднократно обсуждался в литературе [5, 6]. Однако не было получено удобной для экспериментатора методики обработки данных.