

УДК 541(64+8+135)

РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОЛИМЕРАХ

Иорданский А. Л., Штерензон А. Л., Заиков Г. Е.

Обзор

Дан общий анализ растворимости электролитов в ионообменных полимерах различного класса (гидрофобные, гидрофильные и слабонабухающие в воде). Коэффициент распределения электролита между полимером и водным раствором определяется для гидрофобных полимеров взаимодействием нейтральных молекул в полимере, для слабонабухающих – химическим и электростатическим взаимодействиями. Для сильнонабухающих гидрофильных полимеров доминирующими являются химическое и осмотическое взаимодействия в полимерной матрице. Показано, как существующие теории описывают влияние специфической адсорбции, донnanовского и электростатического потенциалов на растворимость, отмечается роль природы и молекулярной массы полимера.

Введение

Количественное описание диффузии и растворимости электролитов в полимерах является необходимым условием прогнозирования химической стойкости полимерного материала, эксплуатационных параметров антикоррозионных полимерных покрытий. Для успешного использования медицинских полимеров в качестве имплантантов и элементов искусственных органов также требуется информация о сорбционных параметрах имплантируемых полимеров, находящихся в контакте с физиологической средой.

В данной работе рассматривается равновесное распределение электролита между полимером и водным раствором. Наибольшее внимание уделено распределению кислот, поскольку кислотно-основное состояние среды определяет интенсивность протолитических процессов в полимере [1]. Несколько это возможно, мы исключили описание сорбции электролитов ионообменными смолами, так как этот вопрос рассмотрен на высоком уровне в ряде сравнительно недавно вышедших монографий [2–4]. Кинетический аспект сорбции мы также опускаем: описание диффузии электролитов в ионообменных полимерах опубликовано в работах [5, 6], там же рассмотрены методические вопросы.

В настоящее время не существует единой теории, учитывающей соотношение между количеством сорбированного электролита и физико-химическими свойствами полимера. Описание сорбции проводилось в рамках предложенной в работе [5] удобной, но несколько условной классификации полимеров на гидрофильные, гидрофобные и промежуточные. Если противоположные по степени гидрофобности классы полимеров резко различаются механизмами переноса даже при одинаковом содержании в них воды (для гидрофильных это будут начальные времена сорбции), то промежуточный класс проявляет весьма разнообразные сорбционные свойства, приближаясь в зависимости от содержания воды к гидрофильным или гидрофобным.

Особенностями исследуемых систем полимер – электролит по сравнению с такими системами, как, например, полимер – растворитель являются: 1) наличие заряженных частиц (ионов) и, как следствие, возникновение в системе электрических потенциалов; 2) сорбция полимером такого специфического растворителя, как вода. Последняя вследствие взаимодействия с гидрофильными группами полимера при значительных осмотических давлениях может сильно менять структуру полимера, образуя при малых концентрациях воды кластеры, при умеренных концентрациях более или менее протяженные участки с высокой диэлектрической проницаемостью, а затем и сплошные, заполненные водой области полимера, например в гелях (квазигомогенная модель). В сильнонабухающих полимерах влияние воды проявляется как экранирующий фактор взаимодействия ион – полимер. Размеры данной статьи не позволяют более подробно остановиться на роли воды в процессе сорбции; читателям, интересующимся механизмом водопоглощения в полимерах, можно рекомендовать работы [7–9]. Для практического пользования удобна таблица, в которой представлены данные по содержанию воды в полимерах при температуре 25° и различных относительных влажностях [10].

Обобщенная формулировка растворимости

Термодинамический аспект. Роль электростатического фактора.

Растворимость электролитов в полимерах термодинамически описывается как распределение ионов между водным раствором электролита и полимером. В состоянии равновесия имеет место равенство

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i + pV_i + z_i F\psi = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i + \bar{p}\bar{V}_i + z_i F\bar{\psi}, \quad (1)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го иона с зарядом z_i ; V_i — парциальный мольный объем иона; p , ψ — давление и электрический потенциал соответственно [4]. Параметры без черты над буквой относятся к раствору, с чертой — к фазе полимера. С целью упрощения рассмотрения принимается постоянство V_i в обеих фазах, а вместо активностей a_i используются концентрации ионов c_i .

Из уравнения (1) следует выражение для коэффициента распределения электролита K_{KA}

$$K_{KA} = \frac{c_{KA}}{c_{..}} = \exp \left[\frac{zF\Delta\psi - \pi\bar{V}_{KA} + \Delta\mu_{KA}^0}{RT} \right], \quad (2)$$

где π — осмотическое давление; $\Delta\mu_{KA}^0$ — разность стандартных химических потенциалов; $\Delta\psi$ — разность электрических потенциалов в полимере и растворе; c_{KA} — концентрация электролита.

Рассмотрим вначале более подробно первое слагаемое в правой части уравнения (2), поскольку с ним связана специфика сорбционных явлений электролитов в полимерах.

В общем случае изменение потенциала в системе раствор электролита 1 — полимер — раствор электролита 2 при отсутствии внешнего поля можно представить в виде суммы межфазных скачков потенциала на границе полимер — раствор ψ_1 , ψ_2 и собственно потенциала мембранны ψ_m

$$\Delta\psi = \psi_1 + \psi_m + \psi_2 \quad (3)$$

При симметричных граничных условиях потенциал мембранны целиком определяет $\Delta\psi$. В соответствии с классической теорией Нернста, ψ_m возникает из-за различий в растворимости положительных и отрицательных ионов в каждой из контактирующих фаз. Из условий равенства электрических потенциалов и электронейтральности для полимерной фазы

$$\psi_m = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_+}{K_-} \quad (4)$$

где K_+ , K_- — коэффициенты распределения катиона и аниона соответственно. Например, для иона тетраметиламмония, имеющего большее сродство к неполярной фазе по сравнению с ионом Cl^- , $K_+ > K_-$ и значит $\psi_m > 0$. Коэффициент распределения иона в первом приближении можно рассчитать с помощью уравнения Борна [11, 12]. Оценочный расчет для иона радиусом 2 Å, распределенного между водной фазой ($\epsilon = 80$) и неполярным полимером ($\epsilon = 3$) при 25° , дает значение $K \approx 10^{-20}$. Однако, как указано в работе [11], такой подход игнорирует химическую природу иона.

На практике более удобно применять K_{KA}

$$K_{\text{KA}} = \sqrt{K_+ K_-} \quad (5)$$

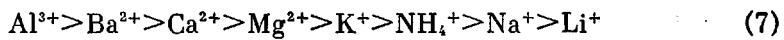
Используя уравнения (4) и (5), показали [13], что для электролитов с одинаковым ионом (KI , NaI) справедливо выражение

$$\psi_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{NaI}}}{K_{\text{KI}}} \quad (6)$$

Экспериментальные подтверждения уравнения (6) представлены в работе [13], где показано, что, например, для ионов K^+ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ значение $\psi_m = 124 \text{ мв}$, а для I^- и Cl^- величина $\psi_m = -95 \text{ мв}$.

Для ряда полимеров может реализоваться случай, когда проникновение ионов в полимер практически не происходит и $\psi_m = 0$. Однако на границе раздела фаз может возникать скачок потенциала, образованный возникновением двойного электрического слоя. Такие неполярные полимеры, как полиэтилен и фторопласт, могут приобретать в растворах поверхностный заряд за счет образования окисных групп или, наоборот, преимущественной первичной адсорбции ионов из раствора [14], что влияет на ψ_1 и ψ_2 .

Катионы различаются по своей способности вытеснять противоионы поверхностного слоя в соответствующем лиотропном ряду



Объяснение этого ряда дают, используя закон Кулона. Противоионы удерживаются во внешней обкладке силой, пропорциональной заряду и обратно пропорциональной радиусу гидратированных ионов [14].

Ион H^+ не занимает определенного места в лиотропном ряду. Дело в том, что в полимерах типа полиамидов диссоциация кислотных групп происходит с низкими значениями константы, а соли этих кислот хорошо диссоциированы. Однако в ионитах сильнокислотного типа ($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) ион H^+ не обладает высокой энергией связи и расположен в конце ряда среди одновалентных катионов. Аналогичные соображения приведены для аниона OH^- [14].

Для гидрофильных полимеров с диссоциирующими группами заряда zQ между раствором и полимером устанавливается потенциал Доннана

$$\psi_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{zQ}{2c_{\text{KA}}} + \left[\frac{z^2 Q^2}{4c_{\text{KA}}^2} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (8)$$

Например, для сульфированной фенолформальдегидной смолы $Q = 0,3 \text{ моль}/\text{л}$, $c_{\text{NaCl}} = 10^2 \text{ моль}/\text{л}$ и $\psi_D = -87 \text{ мв}$

Существует два предельных случая: малого фиксированного заряда $zQ \ll c_{\text{KA}}$

$$\psi_D = \ln \left(\frac{c_{\text{KA}}}{c_{\text{KA}} - \frac{zQ}{2}} \right) \approx \frac{zQ}{2c_{\text{KA}}} \quad (8a)$$

и $zQ \gg c_{\text{KA}}$

$$\psi_D = \ln \left(\frac{zQ}{c_{\text{KA}}} \right) \quad (8b)$$

При определении потенциала Доннана возможны три типа ошибок, так как: а) расчет должен вестись через активности, а в полимере активность электролита определить сложно; б) трудно оценить диффузионный потенциал на границе полимерная фаза — измерительный электрод; в) условие о квазигомогенном распределении заряда может не выполняться в полимере, особенно для разбавленных растворов, когда ошибка в определении Φ_d достигает ~40% [15].

Кинетический аспект. Равновесное состояние характеризуется равенством скоростей переноса электролита через границу полимер — раствор в двух противоположных направлениях

$$I_i = k_1 c_i - k_2 \bar{c}_i = 0, \quad (9)$$

откуда

$$K_{KA} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\bar{c}_i}{c_i}, \quad (10)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей переноса электролита из раствора в полимер и в противоположном направлении соответственно [16].

В диффузионных измерениях параметр K_{KA} определяют из кинетических данных в соответствии с уравнением

$$K_{KA} = \frac{P_0}{D}, \quad (11)$$

где P_0 — проницаемость, а D — коэффициент диффузии электролита. Для системы поли-2-оксиэтилметакрилат — водный раствор KCl значения K_{KA} , определенные стандартным методом и динамическим (по уравнению (11)), были одинаковыми [17]. Подавляющее число диффузионных экспериментов предполагает, что равновесная концентрация в поверхностном слое полимера устанавливается мгновенно и не влияет на скорость диффузии. Особые случаи, когда скорость установления равновесной поверхностной концентрации сопоставима со скоростью диффузии, рассмотрены в работах [18, 19].

При сопоставлении кинетических и равновесных измерений следует учитывать, что в процессе переноса может участвовать не весь электролит, сорбированный полимером c_s , а только часть его c_0 , остальная часть электролита может не участвовать в переносе вследствие взаимодействия между компонентами диффузионной системы. В этом случае истинный коэффициент диффузии D_0 связан с эффективным, определенным экспериментально по D_{eff} по уравнению

$$D_0 = D_{eff} \frac{dc_s}{dc_0}, \quad (12)$$

где c_s — общая концентрация диффузата, растворенного в полимере, c_0 — концентрация «свободного» диффузата, обычно определяемая методом десорбции.

Экспериментальные результаты, согласующиеся с уравнением диффузии (12), для гидрофобного (ПЭ), умеренно набухающего (кератин) и гидрофильного (ПВС) полимеров представлены соответственно в работах [20—22].

Рассмотрим более конкретно, как происходит сорбция электролитов в полимерах различного типа.

Гидрофобные полимеры

Сведения о концентрации электролитов в гидрофобных полимерах скучны и не систематичны. Во многих работах определены изменения веса образцов при эксплуатации их в растворах электролитов. Такие данные представляют известный интерес только для оценки коррозионной стой-

кости материалов. Однако с точки зрения определения концентрации собственно электролита в полимере они бесполезны, так как привес образца может быть обусловлен как сорбцией электролита, так и сорбцией воды и во многих случаях заранее пока невозможно предсказать их соотношение в полимере. В ряде работ проведено раздельное определение сорбирующихся компонентов. Установлено [23, 24], что при выдержке полипропилена в растворах нелетучих электролитов изменение веса образцов целиком обусловлено сорбцией воды и однозначно определяется давлением паров воды над раствором электролита независимо от природы последнего.

Согласно данным [25], коэффициент растворимости HCl в ПВХ, определенный как отношение концентраций HCl в полимере и в газе, равен $5 \pm 0,5$ при 20° .

Азотная кислота при сорбции из растворов с концентрацией, близкой к 100%, поглощается полимерами в значительных количествах (1—10%) [26—28]. Если предположить, что сорбция азотной кислоты подчиняется закону Генри, то из этих данных можно оценить порядок величины констант сорбции 10^{-4} — 10^{-3} г/г·тор. Набухание фторкаучуков в концентрированной азотной кислоте достигает 17—19% [23]. Данных о сорбции разбавленных водных растворов азотной кислоты нет.

В работе [20] определена сорбция полиэтиленом низкой плотности хлористого водорода из концентрированных растворов соляной кислоты. Она составляет 0,01—0,05%, что соответствует константе сорбции 10^{-6} г/г·тор. Таким образом, константы сорбции азотной кислоты на два и более порядка превышают константу сорбции соляной кислоты. В работе [30] предпринята попытка оценить сорбцию электролитов полиэтиленом низкой плотности с помощью уравнения Флори в упрощенной форме

$$-\ln \varphi_2 = 1 + \frac{\bar{V}_2(\delta_2 - \delta_1)^2}{RT}, \quad (13)$$

где φ_2 — объемная доля растворенного вещества; \bar{V}_2 — его мольный объем; δ_2 и δ_1 — параметры растворимости растворенного вещества и полимера соответственно. Согласно расчету по уравнению (13), растворимость азотной кислоты в полиэтилене 3,7%, тогда как экспериментально найдено 3,1% [26]. Расчетная растворимость серной кислоты $4 \cdot 10^{-3}\%$. По-видимому, именно с малой растворимостью серной кислоты в полиэтилене связана и малая его проницаемость по отношению к серной кислоте. Уравнение (13) было использовано также для расчета растворимости серной кислоты во фторлоне-26 [31]. Экспериментальные значения φ_2 были близки к рассчитанным ($1,6 \cdot 10^{-3}$ и $1,2 \cdot 10^{-3}$) соответственно.

Зависимость концентрации электролита в полимере от его концентрации во внешнем растворе была исследована только в работе [20]. Концентрация HCl в полимере очень быстро растет с ростом концентрации соляной кислоты. В противоположность этому зависимость концентрации кислоты в полимере от давления паров над кислотой близка к линейной (в области повышенных давлений HCl). При сорбции из сухой газовой фазы выполняется закон Генри. Теоретический расчет константы Генри для системы HCl — полиэтилен, выполненный по методике, описанной в работе [32], дал величину $1,29 \cdot 10^{-6}$ г/г·тор, близкую к найденной экспериментально $1,30 \pm 0,07$ г/г·тор. При сорбции из соляной кислоты концентрация HCl в полимере выше, чем при сорбции из сухой газовой фазы при одинаковых парциальных давлениях HCl во внешней среде. Этот факт объясняется с помощью предположения о том, что в полимере, содержащем молекулы воды, происходит связывание части молекул HCl с образованием гидратов, и для установления равновесия в полимер из раствора кислоты переходит дополнительное количество HCl. Уравнение (14), вывод которого основан на указанном предположении, удовлетворительно описывает эксперимен-

тальные данные, при этом число молекул воды в гидрате оказалось близким к пяти.

$$\lg \left(\frac{c_{\text{HCl}}^{\Sigma}}{c_{\text{HCl}}^0} - 1 \right) = \lg (MK\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^n) + n \lg h_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (14)$$

где c_{HCl}^{Σ} — общая концентрация HCl в полимере; c_{HCl}^0 — концентрация «свободного» HCl в полимере (не связанного в гидратах); M — молекулярная масса HCl; K — константа равновесия процесса гидратообразования; $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа сорбции воды полимером; n — число молекул воды в гидрате; $h_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды над раствором кислоты. Следует отметить, что представления о гидратообразовании в органической фазе нашли экспериментальное подтверждение в ряде работ, посвященных экстракции (см., например, работу [33]).

Систематических сведений о влиянии свойств полимеров на сорбцию электролитов нет. Иногда данные различных авторов противоречивы. Так, в работе [34] указано, что закаленная пленка фторлона-3 поглощает до 1,47% азотной кислоты, а медленно охлажденная (т. е. с большей степенью кристалличности) — только 0,62%, однако в работе [28] указывается, что сорбция азотной кислоты растет с ростом степени кристалличности. Согласно работе [28], закаленные пленки фторлона-42 сорбируют значительно больше азотной кислоты, чем пленки, охлажденные медленно. Зависимость сорбции азотной кислоты сополимерами фторвинилидена с трифторметиленом и гексафтормопреном от их состава описывается кривой с максимумом, который соответствует минимуму на кривой зависимости прочности при разрыве от состава. Авторы объясняют экспериментальный характер кривых аморфизацией сополимеров, содержащих от 15—20 до 80—85 мол.% фторвинилидена [27]. По-видимому, для грубой оценки влияния химической природы аморфного полимера на сорбцию им электролита может быть использовано уравнение (13). С его помощью, например, легко объяснить различие в проницаемости по отношению к H_2SO_4 таких полимеров, как полиолефины ($\delta \approx 7,9$) и пентапласт ($\delta \approx 9,9$). Согласно уравнению (13), можно ожидать, что сорбция серной кислоты пентапластом значительно больше, чем полиэтиленом (почти в 40 раз), поэтому не удивительно, что проникновение H_2SO_4 в полиолефины обнаружить очень трудно, тогда как в отношении пентапластов этот факт констатирован неоднократно (см., например, работу [35]).

Данных о температурной зависимости сорбции электролитов гидрофобными полимерами крайне мало. Приведенная в работе [36] величина ΔH растворения 98%-ной азотной кислоты в полиэтилене, равная 22,6 ккал/моль, очень высока, что, возможно, связано с протеканием химической реакции. В работе [30] теплота сорбции HCl полиэтиленом рассчитана по уравнению, связывающему теплоту сорбции газа полиэтиленом с потенциалом Ленарда — Джонса для газа [32]. Она оказалась равной —2,3 ккал/моль. Теплота растворения HCl в ПВХ составляет 10 ± 1 ккал/моль [25].

Промежуточный класс слабонабухающих полимеров

Слабонабухающие полимеры сорбируют электролиты в соответствии с уравнением (2). Особенностью полимеров этого класса является то, что большинство из них содержит функциональные ионогенные группы (например, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ в полiamиде). Наличие таких групп осложняет описание процесса сорбции по сравнению с гидрофобными полимерами вследствие необходимости учета электростатического и специфического взаимодействий ионов и макрионов. Рассмотрим наиболее распространенные теории сорбции электролитов полимерами:

В теории Гилберта — Ридела [37] предполагается, что адсорбция ионов: происходит на статистически распределенных и ограниченных по числу группах полимера в соответствии с уравнением

$$\lg \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \lg c + \frac{(\lambda + W) - e\psi}{2,3kT}, \quad (15)$$

где λ , W — энергии поляризации и вандерваальсового взаимодействия соответственно, θ — доля свободных мест, на которых возможна адсорбция.

Приравняв значения θ для двух противоположно заряженных ионов и исключив электростатический член, рассчитали энергию адсорбции для некоторых ионов, которые приведены в табл. 1. В работах Уолла и др.

Таблица 1
Специфическая энергия адсорбции и ее поляризационная λ и вандерваальсовская W составляющие для различных систем

Система	Общая специфическая энергия	W/kT	λ/kT
Cl^- — шерсть	0	0	0
H^+ — »	10,2	0	10,2
Анион красителя оранж II — шерсть	7,3	7,0	0,3
Анион метилжелтого II — »	8,9	8,6	0,3
Cl^- — нейлон	0	0	0
H^+ — »	16,7	0	16,7
Cu^{++} — бычий сывороточный альбумин	10,0	0	10,0
K^+ — фосфатный коллоид	1,8	0	1,8
Na^+ — »	2,6	0	2,6
Li^+ — »	3,6	0	3,6
Tl^+ — »	4,8	0	4,8
Ag^+ — »	5,5	0	5,5

[38, 39] впервые были опубликованы кривые титрования нейлона-66: NaOH и HCl . Интерпретация результатов основывалась на теории Гилберта — Ридела, но в уравнение (15) была введена поправка на неравенство концевых карбоксильных и аминогрупп в нейлоне-66.

Ионообменная модель [40] была предложена Мягковым и Пакшвером для объяснения сорбции HCl , KOH , нафталин-2-сульфокислоты, красителей нейлоном-6 и капроном. Эта модель предсказывает, что

$$\lg[x(x_0-x)^{-1}] = \lg K_m - 2pH, \quad (16)$$

где x_0 — общее количество сорбционных мест, x — количество связанных мест, K_m — сорбционная константа равновесия.

Вышеупомянутые модели имеют ограниченное совпадение с экспериментальными данными, что послужило поводом для развития полиэлектролитной модели Мэтисона — Хевелла [41]. Авторы этой модели предполагают, что энергия удаления протона из полимера в раствор зависит от электростатического и осмотического взаимодействий и химического средства (разница между стандартными химическими потенциалами H^+ в полимере и в растворе). Для частично диссоциируемой группы в полимере предлагается уравнение, аналогичное уравнению (2).

В отличие от сильнонабухающих гелей эта теория позволяет пре-небречь осмотическим членом в уравнении (2) [41, 42]

$$pH = pK_0 - \lg[(1-\alpha)\alpha^{-1}] - 0,434/RT(F\psi + \Delta\mu_n^0), \quad (17)$$

где K_0 — константа диссоциации группы в полимере, α — степень дис-социации.

Расчет электростатического члена для случаев однородного потенциала в полимере приводит к выражению

$$\psi F/RT = \sin h^{-1}(c_f/2zc_s), \quad (18)$$

где c_f — концентрация зарядов в полимере, а c_s — мольная концентрация электролита в растворе, z — валентность иона.

Случай неравномерного распределения заряда. Между фиксированными группами в полимере возможно взаимодействие (ассоциация), например в шерсти, которое искажает потенциал ψ и его распределение. Существует два пути учета такого эффекта [41].

1. Для пары связанных, противоположно заряженных групп локальный потенциал ψ_s будет превышать ψ (средний потенциал, рассмотренный выше) на величину $\psi_s - \psi$. Этот прием также используется в работе [43] для описания ионного связывания в полиэлектролитных растворах и гелях. В работе [44] показано, что локальная плотность зарядов сильно влияет на поведение диссоциирующих карбоксильных групп в сополимерах малеиновой кислоты с винилпирролидоном и винилацетатом. Формально в уравнение (17) в этом случае следует ввести коэффициент β — долю заряженных групп, включенных в пары ионов ($-0,434 F\psi_s \beta / RT$). Этот член трудно рассчитать, так как β меняется со степенью диссоциации α , но если величина β известна, то весь член можно вычислить, зная расстояния между ионами, например в парах $-\text{COO}^- \dots \text{H}_3\text{N}^+$ и $-\text{COO}^- \dots \text{H}^+$ перед рекомбинацией.

2. Легче рассматривать карбоксильные группы свободные и спаренные как две различно диссоциирующие группы со своими константами диссоциации K_p и K_q соответственно.

В этом случае идея однородного ψ сохраняется. Если p и q — степени диссоциации указанных групп, то уравнение (17) имеет вид

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_p - \lg [(1-p)p^{-1}] - (0,434/RT)(F\psi + \Delta\mu_{\text{H}}^0) \\ \text{pH} &= \text{pK}_q - \lg [(1-q)q^{-1}] - (0,434/RT)(F\psi + \Delta\mu_{\text{H}}^0) \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь pK_0 меняется от pK_p до pK_q как функция α .

Влияние молекулярной массы. Молекулярная масса полимеров, диссоциирующих только по концевым группам, влияет на растворимость. Концентрация титруемых групп обратно пропорциональна степени полимеризации, так же как c_f (концентрации фиксированных зарядов), при условии, что доступность групп кислотам и основаниям не меняется со степенью полимеризации. Параметры pK_0 и $\Delta\mu_{\text{H}}^0$ практически не зависят от степени полимеризации, поэтому комбинирование уравнений (17) и (18) даст для разных степеней полимеризации при одинаковой степени диссоциации

$$\text{pH} = \text{const} - 0,434 \sin h^{-1}(c_f/2c_s) \quad (20)$$

При $c_f/2c_s > 200$ и выше, т. е. когда концентрация добавляемой соли мала,

$$\sin h^{-1}(c_f/2c_s) = \ln(c_f/c_s) \quad (21)$$

и

$$\text{pH} = \text{const} - \lg(c_f/c_s) \quad (22)$$

При постоянной c_s уравнение (22) можно представить графически в координатах $\text{pH} - \lg c_f$. В работе [41] демонстрируется удовлетворительное совпадение теории с экспериментом.

После того, как рассчитан электростатический потенциал, теория позволяет рассчитать химическое средство различных кислот к полимеру. В табл. 2 представлены значения $\Delta\mu^0$ для системы кислота — шерсть [41].

Титрационные кривые при отсутствии специфического взаимодействия позволяют оценить величину рК кислотных групп полимера. Например, для кератина удвоенное значение pH средней точки кривой титрования

Таблица 2

Значения химического сродства $\Delta\mu^0$ различных кислот к шерсти, рассчитанные по данным [35] и [39]

Кислота	$\Delta\mu^0/RT$	$\Delta\mu^0$ [39]	$\Delta\mu^0$ [35]
		кал/моль	
HCl	0	0	200
Этилсерная	0,13	160	—
HBr	0,42	510	—
H ₂ SO ₄	0,57	710	—
Бензолосульфокислота	0,65	810	—
Азотная	0,66	830	—
<i>n</i> -Толуолосульфокислота	0,75	940	—
<i>o</i> -Ксилолосульфокислота	0,86	1070	1200
Трихлоруксусная	0,97	1210	1200
<i>o</i> -Нитробензолосульфокислота	1,12	1400	1450
2,5-Дихлорбензолосульфокислота	1,65	2060	2100
4-Нитробензолосульфокислота	1,65	2040	2250
2,4-Динитробензолосульфокислота	1,72	2150	2250
Нафталин-β-сульфокислота	1,96	2450	—

равно значению рK глутаминовой кислоты (эта кислота имитирует элементарное звено полимера) [44]. Однако для адипиновой кислоты — модели элементарного звена найлона-66 — вышеуказанное равенство не наблюдается, даже если сделать поправку на сдвиг изоэлектрической точки найлона-66, вследствие неравенства числа кислотных и основных групп в полимере [45]. Наиболее вероятной причиной расхождения, по мнению авторов, является падение диэлектрической постоянной ϵ в найлоне-66 по сравнению с матрицей кератина; в последнем ϵ не сильно отличается от ϵ для воды (~80).

Гидрофильные полимеры

Гидрофильные полимеры, содержащие несвязанную воду (например, гидрогели типа полиоксиэтилметакриламид, ПВС), поглощают электролиты в соответствии с уравнением

$$K_{KA} = \alpha_0 \Phi_{H_2O}, \quad (23)$$

полученным с помощью теории свободного объема [46] (Φ_{H_2O} — объемная доля воды в полимере, а α_0 — коэффициент, характеризующий взаимодействие электролита с полимером, при отсутствии которого $\alpha_0=1$).

Графическое выражение уравнения (23) приведено в работе [44].

Если полимерная матрица — микрогетерогенная система (пористая модель), то коэффициент распределения может быть выражен в виде

$$K_{KA} = K_w \varphi_{H_2O} + K_p (1 - \varphi_{H_2O}), \quad (24)$$

где φ_{H_2O} — объемная доля воды, а K_w , K_p — индивидуальные коэффициенты распределения [17] в воде и в полимере соответственно.

Физический смысл коэффициента распределения в нейтральном геле может быть раскрыт с помощью нижеприведенной системы уравнений [47]

$$K_{KA} = \frac{\bar{c}_{KA}}{c_{KA}} = \frac{y_{\pm}}{\bar{y}_{\pm}} e^{-\pi \bar{V}_{KA}/RT} \quad (25)$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \ln \frac{p}{\bar{p}} \quad (26)$$

Здесь π — осмотическое давление, y_{\pm} — коэффициент активности, \bar{V}_{KA} и \bar{V}_{H_2O} — мольные объемы электролита и воды соответственно, p — давление воды. Все параметры с черточкой относятся к фазе полимера.

Давление воды в полимерной фазе обычно нельзя измерить; как полагает Грегор, эту величину можно оценить путем измерения давления пара над раствором полимера, имеющего то же химическое строение, что и гель, но без поперечных сшивок [48].

Таким образом, коэффициент распределения электролита между гелем и внешним раствором зависит от химической природы полимера и электролита и от осмотического давления, величина которого благодаря высокому значению $RT/\bar{V}_v \approx 1400$ атм при 25° может достигать нескольких сотен атмосфер.

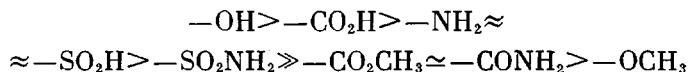
Приведенные выше рассуждения справедливы также для полиэлектролитов, ионообменных смол; однако при наличии заряженных ионогенных групп в полимере необходимо учитывать доннановское распределение электролита [3, 4].

Рассмотрим, каким образом природа электролита влияет на K_{KA} между полимером и водным раствором.

Относительная гидрофобность иона или нейтральной молекулы. Растворимость органических электролитов в сильнонабухающих полимерах уменьшается в следующей последовательности групп, включенных в структуру аниона (или катиона) этого электролита:



Ароматические фенильные группы примерно эквивалентны по степени гидрофобности n -пропильной группе, а нафтильная — n -гексильной. Замещение серы на кислород в молекуле диффундирующего вещества также приведет к падению гидрофильности, а введение структурных групп, которые могут образовывать водородные связи с водой, наоборот, приводит к увеличению растворимости электролита в полимере [47]



Обратные последовательности будут наблюдаться для гидрофобных полимеров, и с ростом гидрофобности полимерной матрицы все большая часть энергии взаимодействия, величина которой для органических ионов может быть весьма значительной, будет приходиться на близкодействующие взаимодействия. Например, две углеродные зигзагообразные цепочки в 20 углеродных атомах взаимодействуют между собой с энергией ~ 10 ккал [50].

Размер иона. В работе [51] показано, какое влияние с точки зрения теории должен оказывать размер иона на его поглощение по сравнению с поглощением стандартного иона размером в 1 Å. Стерический эффект в принципе может компенсироваться вышеописанным гидрофобным взаимодействием, однако подобных исследований этого явления не проводилось.

Структурный аспект. В работе [52] рассматривается взаимодействие ПВС с водными растворами различных солей. Полимерная матрица в первом приближении представляется идентичной воде. Такая интерпретация позволяет предполагать, что большие однозарядные ионы (CNS^- , Br^- , I^-) должны влиять на структуру аморфных областей ПВС подобно тому, как они влияют на структуру воды. Внедряясь в полимерную матрицу, ионы изменяют структуру полимера, разрывают и перераспределяют водородные связи макромолекул. При увеличении содержания воды в полимере поведение системы ПВС — водный раствор соли определяется в первую очередь структурными изменениями самой воды, происходящими под влиянием растворенных в ней ионов электролитов и температуры, т. е. достигается значительный эффект экранизации взаимодействия ион — полимер. Следует отметить, что большие ионы нарушают структуру воды (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , I^- , Br^-), тогда как маленькие и некоторые многовалентные ионы ее

упорядочивают (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}); критическим размером перехода иона из одной группы в другую считается величина $\sim 1,6 \text{ \AA}$.

Интересным является рассмотрение растворимости в системе полимер — растворитель — электролит. Тагер и сотр. [53] показали, что способность электролита растворять полимер определяется типом диаграммы состояния системы и может с ростом его концентрации приводить вначале к увеличению, а затем к уменьшению взаиморастворимости вплоть до микрорасчленения системы. Присутствие в ацетате целлюлозы би- и поливалентных катионов типа Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} в области высоких концентраций соли координирует группы, принадлежащие соседним макромолекулам и повышает вязкость системы.

Взаимодействие между нуклеофильными атомами полярных органических групп полимера и электрофильными катионами соли с высокой плотностью заряда (большая валентность, маленький ионный радиус) подтверждается в работе [54] с помощью ИК-спектров диацетата целлюлозы. В системе наблюдали сдвиг полос поглощения $-\text{OH}$ и $-\text{C=O}$ групп в длинноволновую область при введении в полимер $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, который, по мнению авторов, является следствием перераспределения плотности зарядов на этих группах в присутствии иона Mg^{2+} . Роль анионов в этом случае проявляется косвенным образом: чем слабее поляризующее действие аниона (большой радиус, малый заряд), тем меньшее влияние он оказывает на катион и тем самым способствует более активному взаимодействию последнего с функциональными группами полимера.

В ряде случаев сорбция электролита в полимер вызывает изменение кристаллической упаковки в полимере. Так, например, сорбция трифторуксусной кислоты поли-*L*-валином и поли-*L*-лейцином увеличивает долю α -спиралей макромолекул, что показано рентгенографическим методом [55, 56], а сорбция поликарбоамидом (ПК-4) серной кислоты инициирует α — γ -кристаллический переход [57].

Диффузия водных растворов кислот (HCl , H_3PO_4) в ПВС приводит практически к полной аморфизации частично-кристаллического исходного образца [58]. Однако подробные исследования взаимосвязи растворимости электролитов и кристаллической структуры полимеров в литературе не описаны.

Влияние заряженных ионогенных групп в сильнонабухающем полимере на $K_{\text{кл}}$ характеризуется вышеописанным распределением Доннана. Однако вследствие большого расстояния между этими группами (например, в 90%-ном геле среднее расстояние между соседними цепями составляет 12—13 \AA [59]) кулоновские взаимодействия проявляются в меньшей степени, чем в слабонабухающих полимерах [60].

Гели с высокой плотностью заряда при малых степенях сшивания могут быть описаны как высококонцентрированные растворы электролитов [2]. При увеличении степени сшивания иониты могут рассматриваться уже как ионные кристаллы [61].

Таким образом, растворимость электролитов в полимерах различного класса может быть описана с помощью обобщенного уравнения (2). В гидрофобных полимерах, где электролит находится в недиссоциированном состоянии, коэффициент распределения определяется близкодействующим взаимодействием электролита в полимере, что подтверждается равновесной сорбцией HCl в ПЭ из газовой фазы. Образование в ПЭ гидратоподобных структур при сорбции им соляной кислоты также описывается в отсутствие осмотических и электростатических взаимодействий. В слабонабухающих полимерах описание растворимости требует учета в уравнении (2) электростатического потенциала, а при переходе к сильнонабухающим полимерам возникает необходимость учета осмотического давления. При наличии в полимере ионогенных групп появляется избыточное (по сравнению с осмотическим) давление, обусловленное эффектом Доннана. Влия-

ние последнего эффекта можно существенно уменьшить, если проводить измерения при концентрации электролита $\gg z c_2$, где z — эффективный заряд одной макромолекулы, а c_2 — мольная концентрация полимера.

Институт
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 31.
2. Физика электролитов, под ред. Дж. Хладика, «Мир», 1978, стр. 423.
3. Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник, Равновесие и кинетика ионного обмена, «Химия», 1970, стр. 13.
4. N. Lakshminarayanaiah, Transport phenomena in membranes, N. Y., 1969.
5. C. A. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, гл. 9.
6. А. Л. Иорданский, А. Л. Штерензон, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Успехи химии, 48, 1460, 1979.
7. J. Crank, G. Park, Diffusion in polymers, New York — London, 1968, p. 259.
8. J. Macromolec. Soc., Physics, 133, 1969, № 4.
9. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергопиздат, 1970.
10. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 304.
11. В. С. Маркин, Ю. А. Чизмаджев, Индуцированный ионный транспорт, «Наука», 1974, стр. 15.
12. M. Born, Z. Phys., 1, 45, 1920.
13. K. Randles, Trans. Faraday Soc., 49, 823, 1953.
14. Д. А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, «Химия», 1974, стр. 178.
15. J. T. Davies, E. K. Rideal, Interfacial phenomena Interscience, New York — London, 1961, p. 80.
16. F. H. Johnson, H. Eyring, M. J. Polissar, The kinetic basis of molecular biology, ed. by J. Wiley, New York — London, 1954, p. 528.
17. P. Spaček, M. Kubin, Collect. Czechosl. chem. commun., 16, 705, 1976.
18. А. Л. Иорданский, Л. Н. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 218, 671, 1974.
19. M. V. Sefton, E. W. Merrill, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1581, 1976.
20. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., А9, 887, 1969.
21. J. A. Medley, Trans. Faraday Soc., 53, 1380, 1957.
22. А. Л. Иорданский, В. С. Маркин, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 801, 1972.
23. А. А. Шевченко, Э. А. Скуратова, И. Я. Климов, Физ. химия и механика матер., 9, 106, 1973.
24. Э. А. Скуратова, Кандидатская диссертация, Москва, МИХМ, 1969.
25. Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б18, 864, 1976.
26. Н. С. Тихомирова, К. И. Зернова, В. И. Котрелев, Пласт. массы, 1962, № 12, 40.
27. Н. С. Гилинская, С. А. Рейтлингер, Ф. А. Галил-оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., Б11, 215, 1969.
28. Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бузоркова, Ж. физ. химии, 33, 269, 1959.
29. Н. С. Гилинская, Г. А. Губай, Ф. А. Галил-оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
30. А. Л. Штерензон, Кандидатская диссертация, Свердловск, Уральский гос. ун-т, 1969.
31. А. Л. Штерензон, Диффузионные явления в полимерах, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции, часть 2, Рига, 1977, стр. 298.
32. A. S. Michael, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
33. Э. Хегельд, В сб. Ионный обмен, «Мир», 1969, стр. 7512.
34. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фотореакторы, Госхимиздат, 1960.
35. В. К. Павлова, Э. А. Скуратова, И. Я. Климов, И. К. Ярцев, Техника защиты от коррозии, 1973, № 2, 11.
36. Н. С. Тихомирова, В. И. Котрелев, В сб. Пластиические массы, «Химия», 1970, стр. 268.
37. G. A. Gilbert, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A182, 335, 1944.
38. F. T. Wall, T. S. Swoboda, J. Phys. Chem., 56, 50, 1952.
39. F. T. Wall, P. M. Saxton, J. Phys. Chem., 57, 370, 1953.
40. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 79, 845, 1329, 1956.
41. A. R. Matheson, C. S. Whewell, P. E. Williams, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2009, 2029, 1964.
42. A. Katchalsky, S. Lifson, H. Eisenberg, Prog. Biophys. Biochem., 4, 1, 1954.

43. F. E. Harris, S. A. Rice, J. Phys. Chem., 61, 1360, 1957.
44. M. Nagasawa, S. A. Rice, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5070, 1960.
45. J. Marshall, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1583, 1968.
46. H. Yasuda, C. E. Lamaze, L. D. Ikenberry, Makromolek. Chem., 118, 19, 1968.
47. Э. Лайтфут, Явления переноса в живых системах, «Мир», 1977, стр. 200.
48. H. P. Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 73, 642, 1951.
49. V. H. Cohn, In Fundamentals of Drug Metabolism and Drug Disposition, ed. by B. N. La Du, H. G. Mandel, E. L. Way, Baltimore, 1972, p. 3.
50. L. Salem, Canad. J. Biochem. and Physiol., 40, 1287, 1962.
51. Д. А. Китченер, В кн. Новые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 142.
52. Е. А. Коныгова, Кандидатская диссертация, Москва, МТИЛП, 1976.
53. А. А. Тагер, Б. Лирова, Н. С. Васянина, Высокомолек. соед., A19, 2506, 1977.
54. R. Kesting, J. Appl. Polymer Sci., 9, 663, 1965.
55. W. W. Brandt, R. S. Budrys, J. Biol. Chem., 239, 1442, 1964.
56. W. W. Brandt, R. S. Budrys, J. Phys. Chem., 69, 600, 1965.
57. В. С. Маркин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1974.
58. Л. Л. Разумова, Высокомолек. соед., A18, 1739, 1976.
59. V. Enkelman, G. Weguer, J. Appl. Polymer Sci., 21, 997, 1977.
60. J. Kopeček, J. Vacík, D. Lim, J. Polymer Sci., 2, A-1, 2801, 1971.
61. Н. И. Николаев, А. М. Филимонова, Н. Н. Тунцкий, Ж. физ. химии, 43, 1249, 1972.
-

THE SOLUBILITY OF ELECTROLYTES IN POLYMERS

Iordanskii A. L., Shterenzon A. L., Zaitkov G. E.

Summary

The general analysis of electrolytes solubility in the non-ion-exchange polymers of different kind (hydrophobic, hydrophylic and weakly swelling in water) has been represented. The coefficient of electrolyte distribution between a polymer and an aqueous solution is determined for the hydrophobic polymers by a chemical interaction of neutral molecules in a polymer, for weakly swelling ones — by chemical and electrostatic interactions. For the strongly swelling hydrophylic polymers the chemical and osmotic interactions in polymer matrix dominate. It was shown, how the present theories describe the effect of specific adsorption, of Donnan's and electrostatic potentials on solvability; the part of nature and molecular mass of polymer is also pointed.
