

УДК 541.64:536.7:547.458.82

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКРОЛИТОВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
В СИСТЕМЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — ВОДА — ЭЛЕКТРОЛИТ**

*Меерсон С. И., Шахова Е. М., Прокофьев М. В.,  
Хин Н. Н.*

Исследовано распределение электролита в равновесных фазах систем: оксиэтилцеллюлоза — вода — сульфаты щелочных металлов, метилокси-пропилицеллюлоза — вода — сульфаты щелочных металлов и метилокси-пропилицеллюлоза — вода — хлориды щелочных металлов. Установлено, что во всех исследованных системах концентрация электролита в гель-фазе ниже, чем в равновесной с ней жидкой фазе. Определены коэффициенты распределения электролита в равновесных фазах с учетом различного содержания в них полимера.

В целях повышения эффективности использования простых эфиров целлюлозы необходимы систематические исследования фазовых равновесий и физико-химических свойств систем простые эфиры целлюлозы — вода — электролит.

В данной статье рассмотрены закономерности распределения электролитов (сульфатов и хлоридов щелочных металлов) в равновесных фазах, образующихся в результате расслоения водных растворов оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) и метилокси-пропилицеллюлозы (МОПЦ) при введении указанных электролитов.

Использованная в работе ОЭЦ имеет предельное число вязкости 2,8 дL/g, число молей окиси этилена на 1 моль звеньев целлюлозы равно 3,0. Предельное число вязкости МОПЦ 1,8 дL/g, содержание метоксильных групп 26%, оксипропильных — 2,7%.

ОЭЦ растворима в воде в интервале температур 273—373 K. Введение в водные растворы ОЭЦ сульфата натрия вызывает появление нижней критической температуры растворения  $T_b$  и расслоение системы. МОПЦ имеет  $T_b$  в воде, равную ~333 K. Добавление в растворы МОПЦ хлоридов и особенно сульфатов щелочных металлов вызывает ее снижение [1].

Для установления равновесия между фазами исследуемые системы выдерживали при заданной температуре от 4 до 45 дней (в зависимости от температуры исследования). Анализ состава равновесных фаз, образующихся при расслоении исследуемых систем, проводили различными методами: концентрацию катионов щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии на фотометре ФПЛ-1, при этом величина относительного стандартного отклонения составляла 3—4%; концентрацию сульфат-ионов находили методом высокочастотного титрования при величине относительного стандартного отклонения 2—3%; концентрацию хлорид-ионов определяли потенциометрическим методом, используя хлорселективный электрод. Данные анализа на хлорид-ионы уточняли методом кулонометрического титрования при величине относительно стандартного отклонения 3%. Концентрации электролита рассчитывали на основании анализа содержания катиона и аниона. Как правило, эти данные имели хорошую сходимость.

Набухание пленок ОЭЦ исследовали весовым методом. Теплоты растворения ОЭЦ определяли в адиабатическом калориметре с точностью  $\pm 1\%$ .

Наиболее подробно исследована система ОЭЦ — вода — сульфат натрия. Фазовая диаграмма для этой системы представлена на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, высаливающая способность сульфата натрия увеличивается с повышением температуры и концентрации электролита. При концентрации сульфата натрия менее 7% исследуемая система не расслаивается.

Анализ состава равновесных фаз показал, что содержание сульфата натрия в концентрированной по полимеру фазе ниже, чем содержание сульфата натрия в равновесной с ней, разбавленной по полимеру фазе.

Представляет интерес рассмотреть распределение сульфатов других щелочных металлов в системах ОЭЦ — вода — электролит и МОПЦ — во-

да — электролит. Были исследованы системы, содержащие 10 вес.% полимера и 10—14 вес.% (~1,1 моль/кг  $H_2O$ ) сульфатов щелочных металлов. Кроме того, было исследовано распределение в равновесных фазах хлоридов щелочных металлов. Хлориды не осаждают ОЭЦ, но высыпают МОПЦ. Были проанализированы системы, содержащие 10 вес.% МОПЦ и 15—25 вес.% (~5 моль/кг  $H_2O$ ) хлоридов щелочных металлов.

Проведенный анализ показал, что во всех исследованных системах концентрация электролитов в жидкой фазе выше, чем в равновесной с ней, концентрированной по полимеру фазе. Можно предположить, что сравнительно низкая концентрация электролита в гель-фазе является

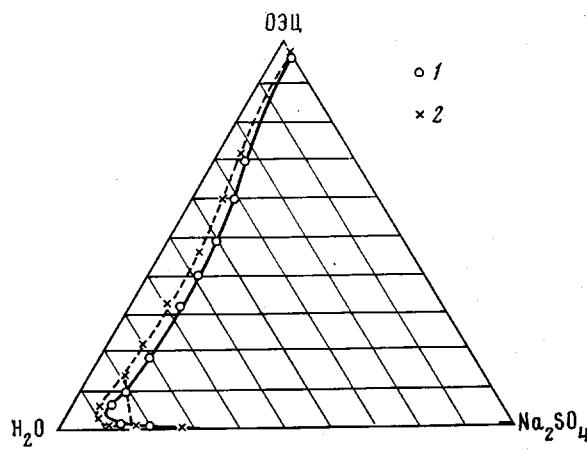


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ОЭЦ — сульфат натрия — вода при 298 (1) и 353К (2)

Рис. 2. Содержание ОЭЦ в равновесных слоях в зависимости от концентрации осадителя — сульфата натрия при 353К

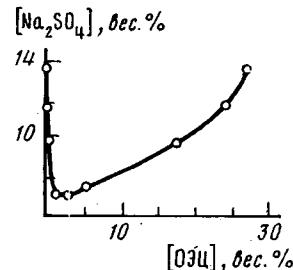


Рис. 2

следствием большой концентрации полимера при условии, что полимер не связывает электролит. Учитывая различное содержание полимера в равновесных фазах и принимая, что содержание электролита в равновесном слое зависит от содержания в нем воды, представляет интерес рассчитать коэффициент распределения электролита в равновесных фазах, условно принимая содержание в системе электролита и воды за 100%. Полученные таким образом отношения содержания электролита, растворенного в воде концентрированной по полимеру фазы, к содержанию электролита в разбавленной по полимеру фазе представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, коэффициент распределения электролита для хлоридов близок к единице, а для сульфатов щелочных металлов, за исключением сульфата лития, меньше единицы.

Таблица 1

Коэффициенты распределения электролитов в системах простые эфиры — целлюлоза — вода — электролит

Полимер	Электролит	Концентрация	Коэффициенты распределения при температуре	
			293К	353К
ОЭЦ	$Li_2SO_4$	9,3	—	0,97
	$Na_2SO_4$	10,0	0,90	0,76
	$Na_2SO_4$	12,0	0,83	0,75
	$Na_2SO_4$	14,0	—	0,77
	$K_2SO_4$	14,7	—	0,90
МОПЦ	$Li_2SO_4$	9,3	—	1,05
	$Na_2SO_4$	12,0	—	0,79
	$K_2SO_4$	14,7	—	0,96
	$LiCl$	14,5	—	1,05
	$NaCl$	20,0	—	1,01
	$KCl$	25,5	—	1,02

Таблица 2

**Теплота растворения ОЭЦ в воде и водных растворах  
электролитов**  
(Навеска ОЭЦ 0,1 г, навеска раствора ~20 г)

Растворитель	Теплота растворе- ния, Дж/г
Вода	55,3
Раствор KI в воде (0,25 моль/л)	60,3
Раствор Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в воде (0,25 моль/л)	48,1

При ухудшении условий осаждения полимера (понижение температуры, уменьшение концентрации осадителя — электролита) коэффициент распределения увеличивается. Для системы МОПЦ — вода — электролит коэффициент распределения электролита несколько выше, чем для системы ОЭЦ — вода — электролит. Самое низкое значение коэффициента распределения наблюдается у сульфата натрия, при этом содержание соли в гель-фазе, приходящееся на единицу веса полимера ОЭЦ составляет для сульфата калия 62,7, сульфата лития 54,5 и для сульфата натрия 34,2 %.

Учитывая лит. данные [2, 3], в которых сообщается об аномально больших значениях чисел гидратации водорастворимых полимеров при добавках сульфата натрия, представляло интерес изучить набухание ОЭЦ в водно-солевых растворах, а также определить теплоту растворения ее в водных растворах сульфата натрия.

Определение степени набухания пленок ОЭЦ в водно-солевых растворах разной концентрации показало, что степень набухания ОЭЦ уменьшается с ростом концентрации сульфата натрия в растворе. Так, при температуре 318 К и увеличении концентрации сульфата натрия в растворе от 1 до 2 моль/л степень набухания пленок ОЭЦ уменьшается в 5 раз.

Теплоты растворения ОЭЦ в воде и в водных растворах сульфата натрия и иодистого калия приведены в табл. 2<sup>1</sup>.

Как видно из табл. 2, тепловой эффект растворения ОЭЦ уменьшается при добавлении в раствор сульфата натрия и увеличивается при добавлении иодида калия. Данные табл. 2 согласуются с результатами Дорена и Голдфарба [4] по теплотам растворения оксиэтилированного неионогенного ПАВ тритона X-100 в водных растворах сульфата и роданида натрия.

Таким образом, относительно малая концентрация сульфата натрия в гель-фазе по сравнению с разбавленной по полимеру фазой в системе ОЭЦ — вода — сульфат натрия не может быть объяснена увеличением гидратации полимера при добавках сульфата. По-видимому, последнее может иметь место лишь для растворов ОЭЦ при малых концентрациях сульфата натрия.

Определение характеристической вязкости ОЭЦ в водно-солевых растворах различного состава показало, что при добавлении в раствор ОЭЦ сульфата натрия до концентрации менее 0,15 моль/л характеристическая вязкость не меняется, а константа  $K'$  уменьшается с 1,35 до 1,16, что может свидетельствовать об улучшении качества растворителя ОЭЦ (воды) при добавлении сульфата натрия. Однако при увеличении концентрации сульфата натрия в растворе более 0,2 моль/л характеристическая вязкость ОЭЦ уменьшается, константа  $K'$  увеличивается. Возможно, что причина вытеснения сульфата натрия из гель-фазы в разбавленную по полимеру фазу — особенности влияния сульфата натрия на структуру воды в областях ближней и дальней гидратации [5, 6].

Преобладающими эффектами при растворении сульфатов в воде являются эффекты упорядочения структуры воды, тогда как растворение иодидов и роданидов сопровождается эффектами ее разупорядочения [5, 7].

<sup>1</sup> Исследования теплоты растворения ОЭЦ в растворах иодистого калия проведены в связи с различным влиянием сульфата натрия и иодистого калия на растворимость ОЭЦ [1].

Уменьшение теплоты растворения ОЭЦ при добавлении в воду сульфата натрия может быть связано со «стабилизацией» структуры воды этим электролитом, а увеличение теплоты растворения ОЭЦ при добавках иодистого калия — с ее «разрушением».

Следует отметить, что иодид калия и сульфат натрия по-разному совмещаются с ОЭЦ. Пленки ОЭЦ, содержащие до 20% KI, сохраняют однородность; в пленках, содержащих более 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, можно наблюдать выпадение соли. В водно-солевых растворах ОЭЦ, по-видимому, соблюдается правило, установленное для водных растворов низкомолекулярных неэлектролитов [8]. Сульфат натрия плохо совмещается с ОЭЦ. Добавление его в воду вызывает высаливание ОЭЦ из воды.

Таким образом, на основе полученных результатов и лит. данных [5, 9–12] можно полагать, что распределение электролитов в равновесных фазах, содержащих полимеры, зависит от строения макромолекул полимера, природы электролита и от влияния электролита на структуру воды и водного раствора полимера. Для водорастворимых полимеров, содержащих сульфаты, стабилизирующие структуру воды, наблюдается концентрирование электролита в разбавленной по полимеру фазе. Хлориды, оказывающие более слабое влияние на структуру воды, распределяются между равновесными фазами равномерно. Роданиды и иодиды, разрушающие структуру воды, избирательно сорбируются полимером.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шахова Е. М., Meerzon С. И. В сб.: Химическая технология волокнистых материалов. М.: МТИ; 1977, вып. 2, с. 100.
2. Bull H. B., Breese K. Arch. Biochem. and Biophys., 1970, v. 137, № 2, p. 299.
3. Накааки М., Шимабаяши С. Нихон кагаку кайси, 1973, т. 2, с. 207.
4. Doren A. Goldfarb J. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 32, № 4, p. 67.
5. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973, с. 180.
6. Boucher E. A., Hines P. M. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 12, p. 2241.
7. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 218.
8. Сергеева В. Ф. Успехи химии, 1965, т. 34, вып. 4, с. 717.
9. Cowie J. M. G. Pure Appl. Chem., 1970, v. 23, № 2–3, p. 355.
10. Giffen A., Garmon R. Biopolymer, 1967, v. 5, № 5, p. 439.
11. Stejskal J. P., Kratochvil P. Faserforsch. Textiltechn., 1976, B. 27, № 8, S. 431.
12. Dusek K., Bohdanecky M., Vosicky V. Collect. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, № 5, p. 1599.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
1.XII.1980

#### DISTRIBUTIONS OF ELECTROLYTES AND PHASE EQUILIBRIA IN CELLULOSE ETHERS – WATER – ELECTROLYTE SYSTEM

Meerzon S. I., Shakhova Ye. M., Prokof'eva M. V.,  
Khin N. N.

#### Summary

The distribution of the electrolyte in equilibrium phases of systems: oxyethyl cellulose – water – alkaline metals sulfates, methyloxypropyl cellulose – water – alkaline metals sulfates and methyloxypropyl cellulose – water – alkaline metals chlorides has been studied. The lower concentration of an electrolyte in gel-phase comparing with equilibrium liquid phase was found for all studied systems. The coefficients of the distribution of an electrolyte in equilibrium phases were determined taking into account various content of a polymer in them.