

17. Назаренко С. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. ИХФ АН СССР, 1988. 134 с.
18. Kinloch A. J., Finch C. A., Hashemi S. // Polymer Commun. 1987. V. 28. № 12. P. 322.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.07.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Л. А. Зимина, Н. Н. Мадюскин, А. Л. Иорданский,
Г. Е. Заиков

**ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СОРБЦИИ В СИСТЕМЕ
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ HCl И KCl
С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ДОННАНА**

Дан анализ равновесной сорбции смеси электролитов: кислота — соль в гидрофильном полимере (ПВС). Протонизация гидроксильных групп ПВС при введении HCl способствует вытеснению противоиона K⁺ и, следовательно, уменьшает коэффициент растворимости соли. Постановка и решение задачи сорбции смеси кислота — соль осуществлена с общих позиций неэквивалентного обмена (доннановского равновесия) и может быть использована для других аналогичных систем.

Равновесие в системе полимер — растворитель — электролит определяет эксплуатационные параметры полимерного материала, такие, как химическая стойкость, электропроводность, относительное удлинение, модуль упругости и др. Теоретические вопросы сорбции электролита полимерами достаточно хорошо изучены [1—3], однако если речь идет о смеси электролитов, то такая ситуация, несмотря на широкое практическое значение, описывается крайне ограниченным числом работ [4, 5].

Нами рассмотрена система, включающая два электролита с одноименными анионами KCl и HCl, равновесно сорбирующихся в ПВС, который представляет нейтральный гидрофильный полимер [6]. Случай совместной сорбции и диффузии кислоты (основания) и соли в полимерах наиболее часто встречаются в диализных, гемодиализных и ультрафильтрационных мембранных установках, когда высокая производительность достигается вследствие гидрофильности полимера, а селективность — регулированием концентрации ионогенных заряженных групп в результате доннановской сорбции [4].

В работе использовали образцы весом 0,15 г из пленки ПВС марки ПВС-7/1 толщиной 0,20 мм, приготовленные методом полива из водного раствора и электролиты KCl и HCl квалификации ч.д.а. Измерения концентрации каждого из электролитов в полимере проводили по стандартной методике десорбции в раствор с помощью Cl-селективного и стеклянного электродов, а также взвешиванием набухшего образца на аналитических весах. Интервал изменений концентраций 0,1—0,8 моль/л для KCl и HCl. Температура сорбции 23±0,5°.

Cl-селективный электрод, изготовленный в НИФХИ им. Л. Я. Карпова, сохранял линейные характеристики $E - \lg c_{KCl}$ во всем интервале концентраций.

Равновесная сорбция в пленках ПВС соляной кислоты как в присутствии KCl, так и в его отсутствие, а также равновесная сорбция хлористого калия в присутствии HCl и в ее отсутствие представлены соответственно на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что изотерма сорбции для всех смесей линейна на начальном участке, при $c_{HCl} > 0,3$ моль/л положительно отклоняется от линейности и сравнительно слабо зависит от концентрации KCl.

Напротив, сорбция KCl в пленках исследуемого полимера зависит от равновесного содержания HCl, причем меняется не только угол наклона, но и внешний вид кривой. При этом наблюдается тенденция к уменьшению содержания соли в ПВС, т. е. ее вытеснение добавленной кислотой. Эффект

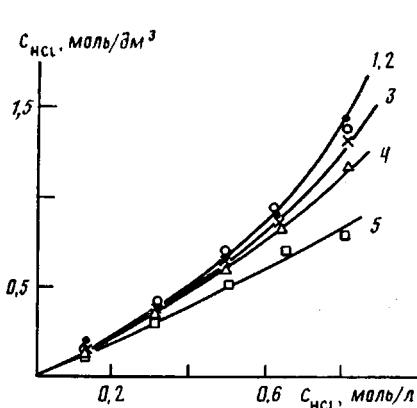


Рис. 1

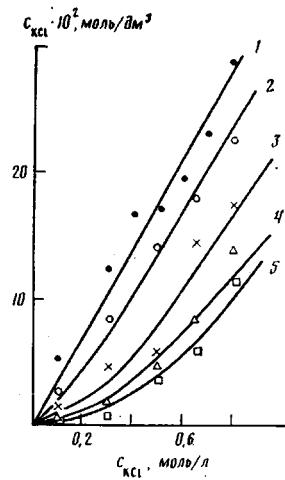


Рис. 2

Рис. 1. Равновесная сорбция в пленках ПВС соляной кислоты в присутствии KCl (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые). Концентрация KCl 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4) и 0,8 моль/л (5)

Рис. 2. Равновесная сорбция в пленках ПВС хлористого калия в присутствии HCl (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые). Концентрация HCl 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4) и 0,8 моль/л (5)

падения концентрации KCl может быть объяснено уменьшением активности воды в полимере, вследствие связывания ее частицами кислоты. Однако если для объяснения результатов сорбции HCl (рис. 1) подобные предположения еще допустимы, то столь заметное падение сорбции KCl трудно объяснить падением активности воды в системе, так как изменение влагосодержания в ПВС в зависимости от ионной силы в растворе практически постоянно: $\varphi_w = 0,653$ ($c_{HCl} = 0,1$ моль/л); $\varphi_w = 0,639$ ($c_{HCl} = 0,8$ моль/л).

По-видимому, в данном случае работает другой механизм вытеснения, который определяется доннановским равновесием, являющимся частным случаем неэквивалентного обмена электролита в полимерной матрице, содержащей ионогенные функциональные группы [4].

Протонизация гидроксильных групп в ПВС может быть записана в виде реакции



где константа равновесия определяется уравнением

$$K_F = \frac{\bar{c}_F \cdot \bar{c}_W}{\bar{c}_F \bar{c}_H} = \frac{\bar{c}_F \cdot \bar{c}_W}{\bar{c}_H (c_F^0 - \bar{c}_F)}, \quad (1)$$

Здесь c_H – концентрация свободной формы кислоты; \bar{c}_F и \bar{c}_{F^+} – концентрации свободной и протонированной формы гидроксильных групп ПВС; \bar{c}_W , c_F^0 – концентрация воды и всех гидроксилов в ПВС. Условие электронейтральности при наличии в полимере соляной кислоты и хлористого калия имеет вид

$$\bar{c}_H + \bar{c}_K + \bar{c}_{F^+} - \bar{c}_A = 0, \quad (2)$$

где К и А – индексы концентраций для иона K^+ и Cl^- соответственно.

Воспользовавшись уравнением (1) для получения выражения $\bar{c}_F(c_H)$, имеем

$$\bar{c}_A = \bar{c}_K + \bar{c}_H \left[1 + \frac{K_F c_F^0}{1 + K_F \bar{c}_H} \right] \quad (3)$$

Роль заряженных групп, способствующих вытеснению одновременно заряженного катиона (K^+), специфически не взаимодействующего с матрицей ПВС, играют протонированные группы — OH. Доннановский механизм, по нашему мнению, проявляется в вытеснении K^+ , что наблюдается на рис. 2.

Уравнение Доннана для хлористого калия, сорбированного в ПВС, записывается в виде

$$\bar{c}_K \bar{c}_A = K_{KA}^{\Delta} c_{KA}^2, \quad (4)$$

где K_{KA}^{Δ} — константа Доннана с учетом электронейтральности (уравнение (3))

$$\bar{c}_K^2 + \bar{c}_H \bar{c}_K \left[1 + \frac{K_F c_F^0}{1 + K_F \bar{c}_H} \right] = K_{KA}^{\Delta} c_{KA}^2 \quad (5)$$

Решение квадратного уравнения (5) позволяет получить в явном виде зависимость поглощенного полимером иона K^+ от параметров системы и, что особенно важно, от концентрации соли c_{KA} и кислоты c_{HA} в растворе

$$\bar{c}_{KA} = \bar{c}_K = \sqrt{\frac{\bar{c}_H^2 F^2}{4} + K_{KA}^{\Delta} c_{KA}^2} - \frac{\bar{c}_H F}{2} = \frac{2 c_{KA}^2 K_{KA}^{\Delta}}{\bar{c}_H F + \sqrt{(\bar{c}_H F)^2 + 4 K_{KA}^{\Delta} \bar{c}_K^2}}, \quad (6)$$

$$\text{где } F = \frac{K_F c_F^0}{1 + K_F \bar{c}_H} + 1.$$

Учитывая, что в полимере кислота сорбируется в связанной ($R-OH_3^+ A^-$) и свободной (H^+ и A^-) форме, легко показать справедливость уравнения

$$\bar{c}_{HA} = \bar{c}_H F \quad (7)$$

при условии отсутствия электростатического влияния KCl на сорбцию HCl. И теперь уравнение (6) записывается в удобной для анализа форме:

$$\bar{c}_{KA} = \bar{c}_K = \frac{2 c_{KA}^2 K_{KA}^{\Delta}}{\bar{c}_{HA} + \sqrt{\bar{c}_{HA} + 4 K_{KA}^{\Delta} c_{KA}^2}} \quad (8)$$

Из уравнения (8) становится очевидно, что при отсутствии в полимере кислоты ($\bar{c}_{HA} = c_{HA} = 0$) справедливо выражение

$$\bar{c}_K = c_{KA} \sqrt{K_{KA}^{\Delta}}, \quad (9)$$

и мы имеем дело с традиционным распределением Нернста. Экспериментальные результаты (рис. 2) удовлетворяют линейному соотношению (9) и позволяют определить величину $K_{KA}^{\Delta} = 0,132$.

В окончательном виде эффект вытеснения может быть представлен в виде модифицированного уравнения (8)

$$\frac{\bar{c}_K}{c_{KA}} = \sqrt{\frac{1}{K_{KA}^{\Delta}}} e^{-\left[\operatorname{arsh} \left(\frac{\bar{c}_{HA}}{2 c_{KA} \sqrt{K_{KA}^{\Delta}}} \right) \right]} \quad (10)$$

где \bar{c}_K/c_{KA} — отношение концентрации соли в полимере и растворе.

Сплошные линии, проведенные на рис. 2, представляют расчетные значения \bar{c}_K , а точки — экспериментальные значения, полученные потенциометрическим методом. Значения \bar{c}_{HA}^0 получены из данных по сорбции индивидуальных компонентов (рис. 1). Удовлетворительное совпадение предсказанных из модели и измеренных концентраций K^+ в ПВС свидетельствуют о правильности использования принципов равновесия Доннана для нейтральных, но способных к образованию заряженных групп полимера.

Таким образом, появление зарядов на макромолекуле ПВС вследствие протонизации гидроксильных групп приводит к заметному вытеснению.

одноименно заряженных ионов K^+ из полимерной матрицы. Постановка и решение задачи описания сорбции HCl и KCl осуществлены с общих позиций неэквивалентного обмена (равновесия Доннана) и могут быть применены к другим аналогичным системам. Эффекты подобного типа могут проявляться в биологических системах и при эксплуатации разделительных и селективных мембранных систем, где изменение pH среды контролирует диффузионное поступление (отталкивание) органических и неорганических электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. // Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984.
2. Муроев В. А., Шевченко А. А. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 11. М., 1985. С. 103.
3. Казанцева Т. В., Гемусова И. Б., Штерензон А. Л., Мулин Ю. А., Максимова Е. Н. // Пласт. массы. 1987. № 10. С. 25.
4. Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. // Теоретические основы ионного обмена. Л., 1986. С. 280.
5. Zabusky N. J., Deem G. S. // Biophys. J. 1979. V. 25. № 1. P. 1.
6. Finch C. A. // Chemistry and Technology of Water-soluble Polymers. N.-Y., 1983. P. 261.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.08.89