

УДК 547.9 : 541.13

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОЛИМЕРАХ

*А. Л. Иорданский, А. Л. Штерензон, Ю. Б. Моисеев,
Г. Е. Зайков*

Рассмотрены количественные закономерности диффузии растворов электролитов в полимерах. Обсуждены методы исследования диффузии. Дан анализ процессов переноса электролитов в гидрофильных и гидрофобных неионообменных полимерах.

Библиография — 179 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1460
II. Характерные признаки диффузии электролитов в полимерах	1460
III. Методы исследования	1464
IV. Гидрофильные полимеры	1468
V. Гидрофобные полимеры	1479

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно возросло число работ, посвященных изучению диффузии электролитов в полимерах, что отражает значительный теоретический и практический интерес, проявляемый исследователями к этой проблеме. Прогнозирование защитных свойств полимерных покрытий, проницаемость биомембран и тканей, диализ в медицине, обессоливание морской воды, очистка сточных вод — вот далеко не полный перечень процессов, где диффузия играет первостепенную роль. Более того, для установления механизма деструкции полимеров в агрессивных средах (растворы электролитов) необходимо знать диффузионные параметры и состояние агрессивной среды, т. е. степень диссоциации и взаимодействия компонентов раствора электролита с макромолекулами и молекулами воды.

Следует отметить, что рассмотрение диффузионного переноса электролитов опирается на теорию, представляющую диффузионные системы как псевдобинарные. Однако в этом случае появляется ряд факторов, характерных только для диффузии электролитов, таких, например, как диссоциация на ионы, гидратация, взаимодействие потоков и др. Учет этих факторов представляет актуальную задачу количественного описания диффузии кислот, оснований и солей в полимерах.

II. ХАРАКТЕРНЫЕ ПРИЗНАКИ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
В ПОЛИМЕРАХ

1. Наличие ионов

Электролиты в полимерной матрице могут диссоциировать на ионы, которые в отличие от незаряженных частиц будут перемещаться под действием градиента электрохимического потенциала. Для описания диффузионного переноса электролитов в полимерах существуют три

различных подхода, основанные на: а) электродиффузионном уравнении Нернста — Планка^{1, 2}, б) уравнениях термодинамики необратимых процессов³, в) теории абсолютных скоростей^{4, 5}. Отметим, что, несмотря на некоторые различия в описании переноса, заключающиеся, например, в том, что теория абсолютных скоростей в отличие от двух других рассматривает мембрану как гетерогенную матрицу, и что только теория необратимых процессов учитывает взаимодействие диффузионных потоков, все указанные подходы приводят к согласующимся между собой результатам.

Согласно определению, поток ионов данного сорта (J_i) записывается в виде:

$$J_i = u_i c_i A_i, \quad (1)$$

где u_i — подвижность данного иона, отнесенная к единице силы; c_i — его концентрация в полимере; A_i — обобщенная движущая сила переноса. Подставляя в качестве последней в (1) выражение для электрохимического потенциала, используя уравнение Нернста — Эйнштейна

$$D_i = u_i R T \quad (2)$$

и пренебрегая различием между концентрациями и активностями, получаем основное уравнение Нернста — Планка для диффузии ионов:

$$J_i = - D_i c_i \left[\frac{1}{c_i} \frac{d c_i}{d x} + \frac{\bar{V}_i}{R T} \frac{d p}{d x} + \frac{z_i F}{R T} \frac{d \psi}{d x} \right]; \quad (3)$$

здесь \bar{V}_i — парциальный молярный объем иона i ; z_i — его заряд; dp/dx , $d\psi/dx$ — соответственно градиент давления и градиент диффузионного потенциала в мембране; T — температура; R , F — газовая постоянная и число Фарадея соответственно.

При отсутствии в мембране подвижных и фиксированных зарядов и перепада давления уравнение (3) эквивалентно формулировке I закона Фика для бинарной системы неэлектролитов. Для случая многокомпонентной диффузии решение системы диффузионных уравнений типа (3) возможно при учете условий электронейтральности в отсутствие электрического тока и градиента давления. При рассмотрении наиболее простого случая, когда диффундирует полностью диссоциирующий электролит типа 1—1, его коэффициент диффузии (D_{AK}) и градиент диффузионного потенциала выражаются соответственно

$$D_{AK} = \frac{D_A D_K}{D_A + D_K}; \quad \frac{d \psi}{d x} = - \frac{RT}{F} \left(\frac{u_K - u_A}{u_K + u_A} \right), \quad (4)$$

где D_i и u_i — коэффициенты диффузии и подвижности катиона (К) и аниона (А) в полимере. Коэффициент диффузии не полностью диссоциированного электролита может быть представлен уравнением

$$D = [\alpha D_{AK} + 2(1 - \alpha) D_n] \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right), \quad (5)$$

где α — степень диссоциации электролита в полимере, D_n — коэффициент диффузии нейтральной молекулы, y_{\pm} — коэффициент активности электролита, c — концентрация электролита в полимере⁶.

2. Учет многокомпонентности

Экспериментальные данные, полученные для диффузионной n -компонентной системы, свидетельствуют о том, что каждый из независимых диффузионных потоков является линейной функцией всех независимых градиентов концентраций. В соответствии с уравнениями Гиббса — Дюгема в такой системе существует $n-1$ независимых градиентов концентраций, вызывающих аналогичное число диффузионных потоков. Полная характеристика диффузии в рамках термодинамики необратимых процессов возможна при определении $(n-1)^2$ коэффициентов диффузии, что представляет собой сложную экспериментальную задачу.

Однако при диффузии электролитов число свободно перемещающихся частиц (N_0) не обязательно совпадает с числом компонентов и определяется соотношением

$$N_0 = H + n_a - R_0 - 1, \quad (6)$$

где H — число типов независимо перемещающихся нейтральных молекул, к которым можно отнести воду, полимер и т. п., равное общему числу типов незаряженных молекул минус число возможных реакций между ними; n_a — количество ионов электролита; R_0 — количество ионных реакций³.

Вследствие выполнения соотношения Онзагера⁷, отражающего равенство перекрестных коэффициентов диффузии, число независимых D_i , описывающих диффузию N_0 независимо перемещающихся компонентов, уменьшается до величины

$$D_i = \frac{1}{2} N_0 (N_0 - 1). \quad (7)$$

Определение большого числа диффузионных коэффициентов в многокомпонентной системе требует значительного объема информации диффузионного и термодинамического характера, которая часто бывает недоступна. Обычно используется ряд упрощений, касающихся соотношения между различными коэффициентами диффузии для компонентов и распределений их концентраций в системе (см., например,⁷⁻⁹). Наиболее строго многокомпонентная диффузия описывается с помощью системы уравнений Стефана — Максвелла, применяемого для описания переноса в газах¹⁰. В биологических системах и экспериментах с обратным осмосом часто диффузию описывают уравнениями Кедема — Каучальского^{10, 11}.

3. Выбор характеристической диффузионной системы

Для любого диффундирующего компонента его общий поток относительно какой-либо системы координат (J_{0i}) можно выразить как сумму конвективного потока, обусловленного движением всей системы со скоростью w_s , и собственно диффузионного потока, измеренного относительно этого движения:

$$J_{0i} = w_s c_i + J_i. \quad (8)$$

Выбор характеристической скорости обусловлен особенностями диффузионной системы и методов исследования. Наибольшее распространение получили следующие характеристические системы: 1) характеристическая система Фика, базирующаяся на измерении средней объемной скорости, 2) характеристическая система Хитторфа, базирующаяся на измерении скорости какого-нибудь одного компонента, например раствора-

рителя, мембранны, 3) характеристическая система центра масс, основанная на измерении скорости центра масс, 4) характеристическая система решетки, базирующаяся на измерении скорости сдвига узлов решетки в кристалле. Связи между потоками и коэффициентами диффузии в различных системах подробно рассматриваются в³, стр. 239, и в¹².

4. Влияние неперемешиваемого слоя раствора электролита

Для электролита, диффундирующего в полимер, в ряде случаев необходимо учитывать влияние жидкой пленки раствора, находящейся в контакте с поверхностью полимера и не удаляемой даже очень интенсивным перемешиванием. Существование такого неподвижного слоя, называемого нернштковским², стр. 129, типично для любой многокомпонентной системы. Учет замедления диффузии вблизи полимерной поверхности наиболее важен для гидрофильных полимеров с высоким содержанием воды.

В¹³ рассмотрен критерий, на основании которого можно пренебречь или учитывать существование неперемешиваемого слоя. Перенос растворенного вещества через полимерную мембрану при наличии нернштковского слоя подчиняется уравнению

$$J = -Dc \left[l \left(1 + \frac{2cl_n D}{D_n c_n l} \right) \right]^{-1}, \quad (9)$$

где l_n — толщина нернштковского слоя, l — толщина полимера; параметры с индексом « n » относятся к раствору, окружающему полимер. Из (9) следует, что при $D_n c_n l \gg Dcl_n$ полимерная мембрана контролирует диффузионный процесс; при $Dcl_n \gg D_n c_n l$ лимитирующим является нернштковский слой.

Определение толщины неперемешиваемого слоя представляет сложную экспериментальную задачу. В¹⁴ на основании косвенных кинетических измерений с использованием уравнения (9) рассчитана величина l_n как функция скорости перемешивания. С увеличением скорости перемешивания величина l_n уменьшалась более чем на порядок. Среди других методов определения толщины жидкого слоя следует отметить оригинальную методику¹⁵, где l_n определялась из вольтамперных характеристик исследуемой мембранны. Измерения l_n для сферических объектов проводились в¹⁶.

5. Наличие взаимодействия электролита с полимером

Если полимеры содержат ионогенные группы, то может происходить сильное взаимодействие этих групп с диффундирующими электролитами. Пример подобного взаимодействия — система водные растворы электролитов — полиамид, рассмотренная ниже. В полимерах, где практически отсутствуют полярные группы (полиэтилен, полипропилен), преобладает взаимодействие между диффундирующими компонентами.

В настоящее время отсутствует общая количественная теория, связывающая какие-либо параметры строения полимеров с коэффициентами диффузии в них электролитов. Анализ закономерностей диффузии электролитов показал, что имеет смысл все полимеры условно разделить на три группы в зависимости от содержания в них воды: полимеры, хорошо растворяющие воду (> 10 mass. %); полимеры, ограниченно рас-

творяющие воду, и полимеры, плохо растворяющие воду (<1 масс. %). Полимеры первой группы относятся к гидрофильным, второй — к гидрофобным.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Методы, основанные на измерении проницаемости полимера

Определение диффузионных параметров с помощью измерения проницаемости основано на регистрации количества электролита, перенесенного за единицу времени через единицу площади полимерной пленки. Значения коэффициентов диффузии могут быть рассчитаны на основании данных по скорости переноса в стационарных условиях и растворимости электролита в полимере по формуле, полученной путем интегрирования уравнения Фика:

$$\bar{D} = q(c_0) l / (c_0 - c_p), \quad (10)$$

где \bar{D} — интегральный коэффициент диффузии¹⁷, $q(c_0)$ — скорость переноса; c_0 , c_p — концентрации электролита в поверхностном слое полимера со стороны раствора постоянной концентрации (обычно принимается равной растворимости) и со стороны раствора регистрационной камеры соответственно. В условиях эксперимента обычно $c_0 \gg c_p$, что упрощает уравнение (10). Следует учитывать, что при расчете коэффициентов диффузии по этому уравнению могут получаться заниженные результаты, так как величина c_0 , определяемая из растворимости, включает в себя подвижные и неподвижные (прочно сорбированные) формы электролита¹⁷.

Другой способ расчета коэффициента диффузии основан на использовании уравнения Фриша¹⁸, которое для не зависящих от концентраций коэффициентов диффузии переходит в хорошо известное уравнение Дайнеса — Баррера

$$D_\theta = l^2 / 6\theta, \quad (11)$$

где θ — время запаздывания для системы электролит — полимер. Для общего случая, когда D зависит от концентрации, его выражение через непосредственно измеряемые параметры θ и проницаемость (\bar{P}) получено в¹⁹:

$$D_\theta = l^2 \left[6\theta + 6 \frac{d\theta}{d\bar{P}} \bar{P} + \frac{d^2\theta}{d\bar{P}^2} \bar{P}^2 \right]^{-1}. \quad (12)$$

При температурах, превышающих температуру стеклования полимеров, и в отсутствие взаимодействия между компонентами диффузанта коэффициенты диффузии, определенные из стационарного и нестационарного участков кинетической кривой, хорошо совпадают в широком интервале концентраций²⁰. Для измерений коэффициентов диффузии используются разнообразные ячейки, состоящие чаще всего из двух камер, разделенных исследуемым полимером. В регистрационной камере помещается датчик, фиксирующий поступление электролита через исследуемый полимер. Регистрация может производиться различными методами: электропроводности^{21, 22}; pH-метрии^{23–25}; радиоактивных изотопов^{26–29}; химического анализа^{30–33}; оптическими³⁴. Ряд методов позволяет непосредственно измерять градиент концентрации электролита в полимере, установившийся в процессе диффузии. К этим методам относятся метод снятия слоев^{35–37} и многопленочный метод^{38, 39}. Зная гра-

диент концентрации и поток электролита, можно рассчитать его коэффициент диффузии, однако при таких измерениях нет уверенности, что граничные слои составных элементов не искажают диффузионный процесс.

Методы, основанные на измерении проницаемости, являются достаточно точными и удобными для определения диффузионных параметров, однако при их использовании возможны следующие осложнения: 1) наличие взаимодействия потоков дифундирующих веществ. Например, описаны случаи, когда в процессе встречной диффузии воды и электролита меняются проницаемость и θ и даже наблюдается возникновение новой фазы внутри полимера⁴⁰, 2) расхождение между стационарными и нестационарными коэффициентами диффузии. Обычно $\bar{D} > D_0$ ²⁰, что либо связано с протеканием релаксационных процессов в полимере со скоростью, близкой к скорости диффузии, либо обусловлено существованием специфического взаимодействия в диффузионной системе, например, взаимодействия вода — кислород в гидрофобных полимерах (см. ниже); 3) исследуемые образцы не должны иметь сквозных микропор и трещин, поскольку в противном случае будет происходить фазовое течение, искажающее диффузионный процесс.

2. Методы, основанные на измерениях свойств системы полимер — электролит

Определение диффузионных параметров с помощью этих методов основано на прямой или косвенной регистрации во времени количества электролита в полимере. Уравнения, описывающие сорбционные кинетические кривые при различных начальных и граничных условиях, представлены в⁴¹. Там же дано описание сорбции телами различной геометрической формы.

Для сохранения постоянных граничных условий в процессе сорбции количество диффузанта в растворе должно значительно превышать максимальное количество сорбируемого вещества в полимере⁴¹. Для определения коэффициентов диффузии электролитов в полимерах используются следующие методы.

Гравиметрический метод. Этот метод целесообразно использовать для случаев, когда сорбция разных компонентов протекает со значительно различающимися скоростями. Для регистрации концентраций используются методы, указанные в предыдущей части. При использовании гравиметрического метода могут возникать осложнения, связанные с взаимодействием потоков электролита и растворителя. Наиболее удовлетворительные результаты получаются при исследовании летучих электролитов, концентрацию которых определяют при десорбции в газовую фазу в токе инертного газа-носителя⁴².

Методы радиоактивных изотопов. Эти методы являются очень удобными не только для определения коэффициентов диффузии, но и для измерения коэффициентов самодиффузии отдельных ионов и ассоциированных молекул электролита.

Представляет интерес определение диффузионных параметров с помощью реакции изотопного обмена при условиях, когда эта реакция происходит в диффузионной области. Протекание реакции, например H—D-обмена, удобно регистрировать методом ИК-спектроскопии⁴³.

Спектральные методы. Концентрация диффузанта в полимере может быть определена современными спектральными методами: оптическим⁴⁴, ЯМР^{45, 46}, ЭПР (если диффузант обладает парамагнитными свойствами^{47, 48}), спинового эха⁴⁹.

Метод электропроводности. В электрическом поле в полимерах может осуществляться четыре типа проводимости: ионная, протонная, электронная и индуцированная. При диффузии растворов электролитов наибольшую роль играют первые два типа проводимости.

Удовлетворительный анализ процессов электропроводности может быть сделан лишь после того, как определена степень диссоциации электролита, его гидратация и взаимодействие с полимером. Трудность получения такого рода данных очевидна, поэтому взаимосвязь коэффициентов диффузии и электропроводности не имеет однозначного выражения, справедливого в широком диапазоне условий эксперимента⁵⁰. Так, например, с уменьшением содержания воды в полимерах происходит переход от ионного механизма переноса заряда к электронному⁵¹. Значительное влияние на проводимость оказывает температура⁵².

Для ряда полимеров (особенно для гидрогелей) можно ожидать выполнение закона Кольрауша о независимости движения ионов

$$\chi = \sum_i z_i c_i u_i. \quad (13)$$

Здесь χ — удельная проводимость, u_i — подвижность ионов в электрическом поле. При выполнении соотношения (13) интегральный коэффициент диффузии иона в полимере D_i может быть найден из уравнения

$$R_s^{-1} = \frac{z_i^2 F^2}{RT} c_{pi} \left[\left(\frac{2l_n}{D_n} + \frac{l}{K_i D_i} \right) \right]^{-1}, \quad (14)$$

где R_s — электрическое сопротивление образца единичного поперечного сечения и толщиной l , c_{pi} — концентрация иона в растворе, l_n — толщина неперемешиваемого слоя, K_i — коэффициент распределения иона между полимером и раствором¹. В случае, когда можно пренебречь сопротивлением слоя Нернста, уравнение (14) принимает более простой вид:

$$R_s^{-1} = \frac{(z_i F)^2}{RT} \frac{c_{pi} D_i k_i}{l}. \quad (15)$$

На электропроводность существенное влияние оказывают как напряжение, так и частота переменного тока. При увеличении напряжения процесс переноса ионов в большей степени лимитируется поверхностными неперемешивающимися слоями, чем объемом мембранны, поскольку проводимость мембранны резко возрастает в этих условиях. При низких частотах переменного тока проводимость определяется диффузионной поляризацией в неперемешивающихся слоях. При высоких частотах переменного тока связь между диффузионными параметрами и электропроводностью становится более сложной, так как в этих условиях ионы не переносятся от одной границы мембранны к другой, а только колеблются в пределах определенного участка.

В работах^{1, 53} рассмотрены способы определения подвижности из данных по электропроводности. Корректные результаты получены для разбавленных растворов электролитов в пористых⁵⁴ и заряженных полимерах⁵⁵. С ростом концентрации электролита зависимость проводимости от концентрации становится нелинейной в силу влияния следующих факторов: роста потенциала на границе полимер — раствор, увеличения электроосмотического потока растворителя, роста релаксационного эффекта⁵⁶.

Измерение электропроводности полимерных мембран осуществляется с помощью электродов, которые в⁵⁷ были разделены на три группы: не прилегающие к мембране, платиновые и ртутные. Наилучшими признаны ртутные, тогда как электроды второй группы дают заниженные, а первой — завышенные результаты. Методы и схемы измерения электропроводности описаны в^{58, 59}.

Среди других методов измерения диффузионных параметров следует отметить метод измерения микротвердости⁶⁰, метод ионселективного электрода⁶¹, применяемый в биологических системах.

3. Методы определения, основанные на регистрации движущейся границы электролита в полимере

При исследовании диффузии в системах полимер — низкомолекулярное вещество обнаружена характерная форма микродвижения: перемещение фронта диффузии в глубь полимера. Средняя скорость диффузии частиц данного вида связана с наблюдаемым макроскопическим потоком этих частиц уравнением (8). На практике скорость перемещения электролита измеряют относительно границы полимера, поэтому уравнение Фика целесообразно записать в рамках характеристической системы Хитторфа (см. гл. II) при $w_s=0$. При относительно низкой концентрации диффундирующего вещества в полимере решение уравнения неразрывности в этой системе

$$c_i = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right) \quad (16)$$

справедливо для полубесконечного тела, ограниченного плоскостью $x=0$ при начальных ($c=0$ при $x>0, t=0$) и граничных условиях ($c=c_0$ при $x=0, t>0$). Принимая $c/c_0=\text{const}$, т. е. наблюдая движение фиксированной концентрации $c=c_x$, можно видеть, что

$$x = \lambda t^{1/2}; \quad (17)$$

здесь x — глубина проникновения границы диффузанта постоянной концентрации c_x за время t , λ — коэффициент проникновения. Глубина проникновения диффузанта в полимер может быть определена различными методами: авторадиографическим⁶², оптическим⁶³, интерференционным⁶⁴, кислотно-основных индикаторов⁶⁵.

Последний метод является наиболее распространенным, однако использование его в системе полимер — электролит наталкивается на ряд принципиальных трудностей. В настоящее время в литературе известно два типа результатов: 1) изменение окраски различных индикаторов происходит при практически одном и том же x (это может быть связано с наличием аномального распределения диффузанта (резкий фронт) в полимере, либо обусловлено близкими значениями pK , при которых происходит изменение окраски индикаторов в полимере); 2) изменение окраски различных индикаторов наблюдается при разных x . Из этих данных можно определить истинное распределение диффузанта в полимере только в случае, если независимыми экспериментами установить связь между pK для разных индикаторов в воде и в матрице полимера. В последнем случае градиент концентрации электролита предполагается не резким, что позволяет осуществить переходы индикаторов с разными pK в полимере на различных участках кривой $c-x$. Вследствие этого должна наблюдаться зависимость глубины проникновения от типа индикатора.

В органических растворителях механизмы превращения индикаторов чаще всего неизвестны (не определены значения pK). Кроме того, часто при переходе от водных к безводным и смешанным средам происходит инверсия значений pK . Например, переход окраски метилового красного в воде происходит при более высоких значениях pH, чем бромфенилового синего; в растворах спиртов — наоборот. Поскольку кислоты и основания в полимерах можно в первом приближении рассматривать как смешанные среды, то все вышеуказанные неопределенности при использовании индикаторов в безводных и смешанных средах сохраняются. Поэтому метод кислотно-основных индикаторов не позволяет, за редким исключением (гели), измерить концентрацию кислоты или основания в полимерной матрице. Можно только констатировать, что концентрация кислоты в окрашенной части полимера больше, чем в неокрашенной.

Ввиду того что определение концентрации в полимере достаточно сложно, часто ограничиваются установлением «глубины проникновения» к некоторому моменту времени τ или используют мало обоснованное выражение

$$D = x^2 / a\tau, \quad (18)$$

где a — некоторое число.

Следует отметить, что использование этой формулы может привести к неправильной трактовке часто наблюдаемой концентрационной зависимости коэффициентов диффузии. Более корректно использовать уравнение (17), в котором зависимость λ от концентрации может быть рассчитана из (16).

Заслуживает внимания корректный метод определения коэффициента диффузии по скорости движения фронта диффузанта постоянной концентрации, не требующий знания величин c_a , c_0 (см.⁵⁰, стр. 209).

Описание процесса диффузии усложняется при возникновении взаимодействия между электролитом и растворителем или при протекании релаксационных процессов перестройки структуры полимера, что будет рассмотрено ниже.

IV. ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К гидрофильным полимерам относятся полимеры, хорошо растворяющие воду (поливиниловый спирт (ПВС), целлюлоза и др.), и полимеры, ограниченно растворяющие воду (полиамиды, некоторые полиэфиры и др.). Наиболее подробно изучена диффузия электролитов в ионообменных полимерах. Достаточно сослаться на вышедшие в последние годы монографии по этим вопросам^{2, 13, 66}. Целью данного обзора не является описание специфики процессов в ионообменных полимерах, однако в ряде случаев имеет смысл рассмотреть их наиболее существенные закономерности, справедливые и для неионообменных полимеров.

1. Состояние электролита в полимерах

Известны попытки оценить pH в фазе ионита, основанные на нестрогих допущениях. В работе⁶⁷ оценку производили на основании изменения окраски индикатора, сорбированного ионитом, в⁶⁸ — на основании изменения степени диссоциации аминокислот в адсорбированном состоянии. Данные этих работ указывают на значительное отличие pH в растворе и в полимере, однако из них нельзя сделать определенных выводов о константах диссоциации ионогенных групп.

ТАБЛИЦА 1

Значения констант диссоциации электролитов в полимерах, содержащих 60—70 *масс.%* воды (для амфолитов приведена pK_1)

Система	$pK_{\text{дас}}$	Ссылки
ПВС — H_3PO_4	3,1	69
ПВС — <i>m</i> -нитроанилин	2,6	69
Дауэкс-50 — <i>m</i> -нитроанилин	2,5	70
Полистиролсульфокислота — глицин	2,5	71
КУ-2×4 — глицин	2,3	71
КУ-2 — глутаминовая кислота	2,2	71

Известно три метода определения константы диссоциации электролита в полимере, основанные на выполнении закона действия масс: спектрофотометрический^{69, 70}, сорбционный⁷¹ и кондуктометрический⁶⁹.

В табл. 1 приведены константы диссоциации, определенные в различных системах полимер — электролит. Величины pK практически близки к соответствующим значениям в водных растворах. Некоторые различия между значениями pK в ионите и в растворе объясняются селективным поглощением одной из форм сорбированного электролита. Например, для алифатических аминокислот селективность ионита по отношению к одновалентному катиону невелика и мало отличается от его селективности по отношению к цвиттер-иону, поэтому pK кислоты в полимере практически равняется pK в воде. Для двухвалентного катиона селективность вследствие электростатического взаимодействия с заряженными группами ионита возрастает, и диссоциация аминокислоты смещается в сторону образования двухвалентного катиона⁷¹. Равенство значения pK_1 фосфорной кислоты в поливиниловом спирте и в воде может быть обусловлено либо существованием в полимере микропор, где распределяется водный раствор кислоты⁷², либо созданием в поливиниловом спирте структур, обладающих таким же средством к ионам, как и водные растворы. В связи с этим следует отметить, что в аналогичном интервале концентраций для системы ПВС— H_2O — KCl диэлектрическая проницаемость, влияющая на диссоциацию электролита, уменьшалась по сравнению с наблюдаемой в воде в два раза, тогда как кинетический параметр (электропроводность) уменьшался на порядок⁷³.

Диссоциация серной кислоты в поликапроамиде исследовалась методом электропроводности⁷⁴. На основании ряда допущений авторы пришли к выводу, что серная кислота диссоциирует в полимере, содержащем не более 6% воды, в основном по первой ступени; значение $pK_1=2,5$.

Поведение ионов в значительной степени характеризуется гидратацией. Существование дальней и ближней гидратной оболочки, ее динамический характер⁷⁵ вызывают трудности при определении чисел переноса даже в водных растворах. Тем более осторожно следует говорить о гидратации электролита в полимере. Однако само существование этого эффекта в гидрофильных полимерах можно считать доказанным.

Прямых измерений гидратации ионов электролитов в полимерах этого типа не проводилось. В работе⁷⁶ показано, что коэффициенты самодиффузии ионов щелочных металлов в полистирольных сульфонатах увеличиваются в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ в качественном соответствии с изменением радиуса гидратированных катионов. Влияние гидратации, оказываемое на самодиффузию ионов в этих же полимерах, подтверждается также при рассмотрении коэффициентов самодиффузии

ионов, меняющихся в последовательности $\text{Th}^{4+} < \text{I}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$, поскольку известно, что число молекул, входящих в гидратную оболочку иона, увеличивается с ростом его валентности.

С увеличением параметра, характеризующего прочность гидратной оболочки анионов $z_i/(r_i - 0,25)$, где r_i — кристаллографический ионный радиус, линейно уменьшалась проницаемость следующих солей в ацетатах целлюлозы: $\text{NaNO}_3 > \text{NaCl} > \text{NaF} > \text{Na}_2\text{SO}_4$, но в обратном порядке изменялась их селективность⁷⁷.

2. Основные теории диффузии электролитов в полимерах

Ранее были предложены следующие теории диффузии электролита в полимерах.

Теория Мекки—Майерса⁷⁸ объясняет уменьшение коэффициентов диффузии электролитов в гидрофильных полимерах по сравнению с водными растворами увеличением диффузионного пути за счет огибания ионами макромолекул. В отсутствие взаимодействия между функциональными группами полимера и ионами этот эффект учитывается с помощью фактора $[(1+\varphi_2)/(1-\varphi_2)]^2$, где φ_2 — объемная доля полимера.

Расхождение между экспериментальными и рассчитанными из теории значениями коэффициентов диффузии пытались устранить введением поправки на изменение вязкости по сравнению с водными растворами электролитов⁷⁹. Однако справедливость такой поправки сомнительна, поскольку понятие вязкости в полимерах неоднозначно⁸⁰.

Теория Ясуды^{81–83} представляет собой развитие теории свободного объема применительно к гидрофильным полимерам. Предполагается, что свободный объем набухшей мембранны определяется в основном объемной долей растворителя φ_1 . Коэффициент диффузии электролита в мембране равен:

$$\lg D = \lg D_w - k\varphi_1^{-1}, \quad (19)$$

где D_w — коэффициент диффузии электролита в воде; k — константа пропорциональности, связанная с объемом, необходимым для размещения диффузанта в образце, и со свободным объемом всей системы. На рис. 1 приведена зависимость логарифма коэффициента диффузии хлористого натрия в сополимеры на основе поликарбилида с различным содержанием гидроксильных групп от объемной доли воды в полимере. Уравнение (19) не выполняется при малых объемных долях воды в полимере. Из теории следуют два важных вывода: 1) для ионов должна соблюдаться линейная зависимость в координатах $\lg D/\lg D_w - q_i$ (q_i — эквивалент поперечного сечения иона), 2) чем выше содержание воды в мембране, тем менее выражена указанная зависимость).

Подход Бойда⁸⁴ — это дальнейшее развитие ранее предложенных теорий. Уменьшение подвижности ионов в ионообменных полимерах по сравнению с подвижностями ионов в воде может быть обусловлено тремя причинами: а) уменьшением площади сечения диффузии вследствие стericеских препятствий полимерной сетки, б) увеличением длины диффузионного пути вследствие необходимости для ионов огибать полимерную сетку, в) взаимодействием со стенками пор. Величина влияния того или иного фактора зависит от природы полимера и диффузанта.

Рассмотрение Медлея⁸⁵ и Маршалла⁸⁶ используется для объяснения зависимости коэффициентов диффузии от строения полиме-

ров, ограниченно растворяющих воду. Например, в полиамидах в отличие от полимеров, хорошо растворяющих воду, растворенная вода не может образовать в полимерной матрице сплошное водное пространство, по которому перемещается электролит. Поэтому в полимерной матрице вода находится около полярных концевых групп и в меньшей степени — около амидных связей. Ионы диффундируют путем активированных скачков от одной полярной группы к другой, проходя при этом область с низкой диэлектрической постоянной. Например, в полигекса-



Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии в сополимерах с различным содержанием гидроксильных групп от объемной доли воды в полимере⁸¹: оксиэтилметакрилат (1) и сополимеры метилметакрилата с глицерилметакрилатом (2) с оксиэтилметакрилатом (3) и оксипропилметакрилатом (4)

метилендиамиде расстояние между соседними одноименно заряженными концевыми группами равно 30—40 Å, что может составлять длину скачка.

Если представить существование полиамидов в цвиттер-ионной форме, то активными центрами при диффузии ионов будут положительно заряженные аминогруппы, а при диффузии протонов — карбоксильные группы.

При измерении времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации как функции состава системы полиамид — вода сделан вывод, что при содержании воды до 0,5 масс.% молекулы воды прочно связаны с амидными связями. При увеличении содержания влаги от 0,5 до 8,0% подвижность молекул воды в полимере постепенно возрастает и приближается к подвижности свободных молекул воды. При добавлении хлористого натрия подвижность молекул воды также возрастает, что, по мнению авторов, объясняется разрушающим действием электролитов на кластеры H_2O , образующиеся в полимерах⁸⁷.

3. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии

Наиболее характерной особенностью диффузии электролитов в гидрофильных полимерах является концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, которая в общем случае может быть обусловлена следующими факторами: а) изменением степени диссоциации электролита; б) неидеальностью термодинамического поведения системы полимер — электролит; в) набуханием полимера, приводящим к увеличению

подвижности полимерных сегментов; г) связыванием электролита ионогенными группами полимера.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов в отдельности. Чтобы исключить факторы (б) и (в), можно исследовать диффузию разбавленных растворов электролитов в полимерах, не содержащие ионогенные группы и предварительно насыщенные растворителем.

а) Концентрационная зависимость коэффициента диффузии, обусловленная изменением степени диссоциации электролита

Влияние факторов (а), (б) вытекает непосредственно из уравнения (5). На рис. 2 приведена концентрационная зависимость коэффициентов диффузии кислот в поливиниловом спирте при 25°С. Коэффициенты диффузии определены в стационарных условиях по изменению кон-

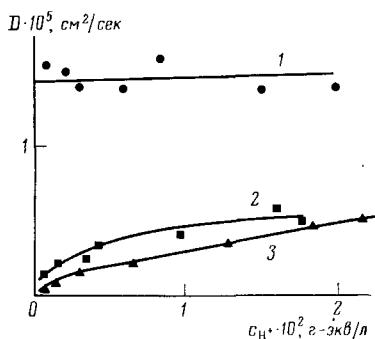


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии кислот в ПВС²⁵: 1 — HCl, 2 — H₂SO₄, 3 — H₃PO₄

центрации ионов водорода в регистрационной камере измерительной ячейки²⁵.

Для практически полностью диссоциированного электролита, например для разбавленных растворов HCl, уравнение (5) упрощается и принимает вид

$$\bar{D} = D_{\text{ак}} = D_{\text{H}^+(\text{Cl}^-)} \quad (20)$$

Для растворов H₂SO₄ в данном интервале концентраций происходит заметная диссоциация кислоты по второй ступени, и ионы водорода диффундируют в полимерной матрице в окружении противоионов HSO₄⁻ и SO₄²⁻. Учет диссоциации приводит к выражению

$$\bar{D} = D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)} \left[1 + 2 \left(\frac{f-2}{[c_{\text{H}^+}/K_2 + 2]^2} \right) \right], \quad (21)$$

где c_{H^+} — концентрация ионов водорода; K_2 — константа диссоциации серной кислоты по второй ступени, $f = D_{\text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})}/D_{\text{H}^+(\text{HSO}_4^-)}$. В случае более слабой кислоты H₃PO₄ в изученном интервале концентрации происходит диссоциация по первой ступени:

$$\bar{D} = D_{\text{H}^+(\text{H}_3\text{PO}_4^-)} \left[1 + \frac{2\beta}{K_1} c_{\text{H}^+} \right], \quad (22)$$

где $\beta = D_{\text{H}_3\text{PO}_4}/D_{\text{H}^+(\text{H}_3\text{PO}_4^-)}$, K_1 — константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени.

При диффузии фосфорной кислоты в поливиниловом спирте часть молекул диффузанта связывается в матрице полимера и не участвует

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{сек}$) ионизированных форм кислоты в ПВС и в воде²⁶

Ионизированная форма кислоты	ПВС	Водный раствор
$\text{H}^+ (\text{Cl}^-)$	14,4	30,0
$\text{H}^+ (\text{HSO}_4^-)$	5,9	12,0
$\text{H}^+ (\text{SO}_4^{2-})$	1,8	3,6
$\text{H}^+ (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	1,2	16,1

в процессе переноса. В уравнении (22) все параметры относятся к свободным частицам кислоты.

Концентрация связанной с полимером кислоты находится по уравнению Лэнгмиора.

Коэффициенты диффузии различных типов кислот: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 (сильная одноосновная, двухосновная и не полностью диссоциированная) в ПВС рассчитаны с помощью уравнений (20), (22) и представлены в табл. 2. Сравнение полученных коэффициентов диффузии исследуемых кислот в ПВС с коэффициентами диффузии этих же кислот в воде показывает, что они близки между собой. Можно предположить, что в полимерной матрице, содержащей 78 об.% воды, влияние полимера на диффузат невелико, поскольку молекулы и ионы кислоты достаточноочно прочно экранированы водой от взаимодействия с полимером, и при переносе происходит в основном огибание диффундирующими частицами макромолекул ПВС (исключение составляет область малых концентраций). Теория Мэкки — Мейерса, учитывающая такое огибание⁷⁸, дает значения коэффициентов диффузии, близкие к экспериментальным.

Коэффициент самодиффузии иона водорода приблизительно на порядок выше коэффициента самодиффузии анионов и недиссоциированных молекул кислоты в ПВС⁶⁹. Столь большую подвижность протона трудно объяснить только его малыми геометрическими размерами, тем более что протон в полимерной матрице находится в гидратированном состоянии. По-видимому, аномально высокое значение $D_{\text{H}^+}^0$ обусловлено специфическим механизмом перемещения протона в гидрофильной матрице, близким к эстафетному механизму⁸⁸.

б) Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, обусловленная неидеальностью термодинамического поведения системы полимер — электролит

В предыдущем разделе диффузия кислоты рассматривалась как диффузия электролита с практически идеальным термодинамическим поведением. Однако с уменьшением объемной доли воды следует ожидать появления влияния полимерных молекул на диффузию электролита и, следовательно, отклонения системы от термодинамической идеальности. Действительно, для полимера с содержанием 38 об.% воды экспериментально определяемые коэффициенты диффузии фосфорной кислоты отличались от значений, рассчитанных по уравнению (22). Можно полагать, что подобный эффект обусловлен неидеальностью диффузионной системы; тогда из уравнения (5) получается выражение для сред-

него молярного коэффициента активности ионов (y_{\pm}):

$$\lg y_{\pm} = 0,869 \int_0^{c^{1/2}} \frac{D/D^0 - 1}{v} dv, \quad (23)$$

где $v = c^{1/2}$. Графическое решение этого уравнения позволяет рассчитать y_{\pm} ; результаты такого расчета представлены в работе ⁶⁹.

в) Диффузия, осложненная релаксационными процессами

Для полимеров вблизи и ниже температуры стеклования процессы диффузии не могут быть описаны в рамках уравнений Фика с постоянными граничными условиями и с коэффициентом диффузии, зависящим лишь от концентрации. В таких случаях процессы диффузии принято называть аномальными.

Аномальные процессы диффузии характеризуются следующими признаками ⁸⁹: а) сорбционные кривые в координатах $M_t/M_{\infty} - t^{1/2}/l$, где M_t , M_{∞} — количество сорбированного электролита к моменту времени t и количество равновесно сорбируемого электролита соответственно, не монотонны, а имеют характерные точки перегиба или S-образны; б) кинетические кривые сорбции зависят от толщины образца; в) кривые зависимости проницаемости от времени могут иметь экстремумы на нестационарных участках, и время запаздывания не подчиняется модифицированному уравнению Фриша (12); г) движущаяся граница раствора электролита перемещается не пропорционально $t^{1/2}$ (уравнение (17)), а пропорционально t^n , где $1/2 < n \leq 1$.

Для описания аномальной диффузии в полимерах существует несколько теорий, однако все они могут быть сведены в основном к двум: модель молекуллярной релаксации и диффузионно-конвективная модель ⁹⁰.

Модель молекуллярной релаксации учитывает структурную перестройку макромолекул, возникающую при распределении дифундирующего вещества в полимерной матрице ^{91, 92}. При температурах вблизи и ниже температуры стеклования полимера времена релаксации молекуллярных сегментов сопоставимы или превосходят времена диффузионного процесса. Случай, когда скорость переноса лимитируется только релаксацией макромолекул, часто называют диффузией типа II в отличие от диффузии, протекающей по закону Фика, обозначаемой как диффузия типа I. Критерием протекания диффузии по типу I является перемещение границы диффузанта по закону (17) ⁹³.

Принимается, что вследствие молекуллярной релаксации либо концентрация диффузанта в поверхностном слое ^{90, 92}, либо коэффициент диффузии ⁹¹ изменяются во времени по уравнению первого порядка. Например, изменение поверхностной концентрации (c_t) во времени описывается уравнением

$$c_t = c_0 + (c_{\infty} - c_0) (1 - \exp[-t/\tau]), \quad (24)$$

где c_0 — поверхностная концентрация диффузанта при $t=0$, c_{∞} — равновесная концентрация диффундирующего вещества в полимере, τ — коэффициент пропорциональности, характеризующий среднее время релаксации макромолекул ^{94, 95}.

Решение уравнения Фика с асимметричными граничными условиями (поверхностная концентрация изменяется по уравнению (24)) для стационарного переноса приводит к выражению⁹⁶:

$$\frac{\theta}{l^2} = \frac{1}{6D} + \bar{\tau} \left(1 - \frac{c_0}{c_\infty} \right) l^{-2}. \quad (25)$$

Уравнение (25): а) объясняет зависимость коэффициента диффузии D_θ , полученного из нестационарного отрезка кривой проницаемости, от толщины пленки; б) объясняет причину различия коэффициентов диффузии, определенных в стационарных и нестационарных условиях; в) показывает, что экспериментально определяемое время запаздывания в релаксирующих системах равно сумме времени запаздывания, обусловленного фиксовской диффузией, и времени, необходимого для достижения равновесной концентрации в поверхностном слое и характеризующегося параметром $\bar{\tau}$.

Хотя модель молекуллярной релаксации объясняет широкий круг экспериментальных результатов, однако при описании диффузионного процесса в рамках этой модели приходится использовать ряд эмпирических параметров, физический смысл которых не всегда достаточно ясен. Поэтому для строгого объяснения возникающих при аномальной диффузии эффектов необходима дополнительная информация, полученная независимыми методами.

Диффузионно-конвективная модель рассматривает сильно набухающие стеклообразные полимеры. В предельном случае для таких полимеров наблюдается движение с постоянной скоростью резкого фронта, отделяющего набухший внешний слой от внутреннего, не набухшего^{93, 97}. В этом случае движение объема жидкости как целого под действием различных сил приводит к переносу растворенного в жидкости электролита со скоростью, равной скорости жидкости. В некоторых случаях движение фронта диффузата может происходить по промежуточному закону

$$x = \lambda t + \lambda t^{\eta}, \quad (26)$$

являющемуся суперпозицией фиксовской диффузии и диффузии типа II. Диффузионно-конвективная модель удовлетворительно объясняет экспериментальные данные, за исключением сорбционных кривых, вогнутых по направлению к оси времени⁹⁰.

Приведенные выше модели релаксации и конвекции описывают практически все аномальные диффузионные явления (за исключением случаев, когда процесс диффузии сопровождается микрорастрескиванием полимера⁹⁸) и, несмотря на некоторую физическую неопределенность, остаются единственным аппаратом для описания и интерпретации диффузионных процессов в стеклообразных полимерах.

В случае ПВС при температурах ниже T_g можно ожидать, что релаксационные процессы будут происходить медленно, и это окажет влияние на величину поверхностной концентрации диффузата. Изменение концентрации водного раствора в поверхностном слое пленки ПВС (толщина слоя составляла 1% от общей толщины пленки) экспериментально определено в работе⁹⁹ методом полного внутреннего отражения в ИК-области (выбор такой толщины поверхностного слоя является условным, и в первую очередь определяется требованием точности эксперимента). Так как в течение некоторого времени в этом слое имелся градиент концентраций диффузанта, то для расчета использовалась

средняя концентрация \bar{c}_t

$$\bar{c}_t = \frac{l_m}{\int_0^{l_m} c(x) dx / l_m},$$

где l_m — эффективная глубина проникновения светового луча. Изменение \bar{c}_t во времени описывалось уравнением (24). На рис. 3 приведено изменение интенсивности поглощения диффузанта при 1675 см^{-1} в поверхностном слое пленки ПВС и графическое решение уравнения (24). Значения τ , как было найдено в ⁹⁹, зависели от структуры полимера.

г) Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, обусловленная наличием в полимере ионогенных групп

Наиболее подробно концентрационная зависимость коэффициентов диффузии изучена при сорбции кислотами. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, отмечается значительное увеличение коэффициентов диффузии с ростом концентрации электролита в растворе ¹⁰⁰⁻¹⁰⁸ (см. рис. 4). Для объяснения экспериментальных результатов

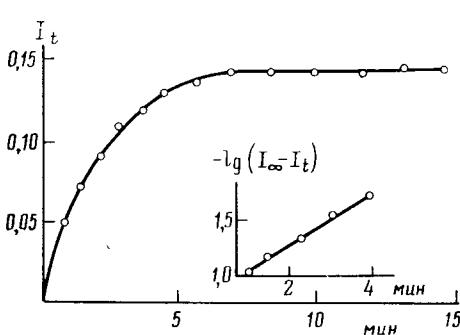


Рис. 3

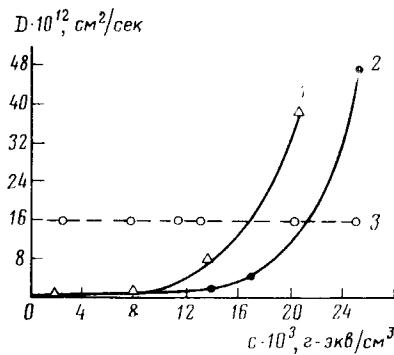


Рис. 4

Рис. 3. Изменение интенсивности поглощения водного раствора в ПВС при 1675 см^{-1} . Ниже — графическое решение уравнения (24) ⁹⁹

Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии в полиамиде⁸⁶: 1 — HBr, 2 — H^+ , 3 — Br^-

предполагается, что электролит (кислота) последовательно сорбируется на аминных и амидных группах полиамида, существующего в цвиттерионной форме. Причинами указанного возрастания коэффициентов диффузии считаются следующие.

1. В полимере растет доля подвижных ионов (по отношению к ионам, сорбированным на ионогенных группах).

2. С ростом концентрации полярного диффузанта увеличивается диэлектрическая постоянная в полимере, что приводит к усилинию диссоциации электролита (кислоты), ионизированные формы которого (протоны) могут быть более подвижны, чем неионизированная молекула диффузанта.

3. При переходе от аминной к амидной области сорбции кислот сокращается расстояние между положительно заряженными группами полимера. В этом случае увеличивается вероятность «скачка» аниона от одной положительно заряженной группы к другой через неполярную

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты самодиффузии (D , $\text{см}^2/\text{сек}$) ионов кислот и спиртов в полиамидах⁸⁵

Диффузат	Поликацетамид	Полигексаметилендиамин	Кератин
H ⁺ (своб.)	—	3·10 ⁻⁸	8·10 ⁻⁶
H ⁺ (связ.)	—	6·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹⁰
Br ⁻	—	6·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻⁸
HSO ₄ ⁻	1,1·10 ⁻⁶	6,8·10 ⁻¹⁰	2,2·10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻	1,9·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻¹³	10 ⁻¹¹
CH ₃ OH	—	1,0·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁷
C ₂ H ₅ OH	—	6·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁸

среду слабо набухающего полимера⁸⁶. Например, кератин содержит в ~ 30 раз большее число заряженных групп, чем нейлон-66, что приводит к возрастанию коэффициентов самодиффузии в кератине в ~ 300 раз по сравнению с нейлоном. Однако незаряженные молекулы дифундируют в этих полимерах с близкими скоростями, что подтверждает важную роль электростатического взаимодействия в полимере.

В случае серной кислоты рост коэффициентов диффузии с концентрацией обусловлен большей подвижностью бисульфат-иона по сравнению с сульфат-ионом⁸⁵. При рассмотрении постулируется постоянство отношений констант диссоциации серной кислоты по первой и второй ступеням в полимере и в растворе.

Коэффициенты диффузии протона рассчитывались косвенным путем по уравнению Нернста — Хартли⁶ в предположении, что подвижность протона определяется концентрацией свободных ионов. Повышенная подвижность в полимере протона по сравнению с другими ионами (см. табл. 3) позволяет предположить особый механизм переноса, аналогичный эстафетной модели⁶.

4. Влияние воды на диффузию электролитов

При рассмотрении диффузии водных растворов электролитов в полимерах, хорошо растворяющих воду, неизбежно возникают вопросы, насколько сильное влияние оказывает на процесс переноса электролита конкурирующая или независимо протекающая диффузия воды, и какие изменения структуры происходят в полимере под действием такого специфического растворителя, как вода.

Результаты изучения диффузии чистой воды в полимерах изложены в ряде обзоров (см. например¹⁰⁹⁻¹¹¹), где подробно рассмотрены кинетические закономерности и возможные механизмы сорбции и диффузии воды в полимерах. Мы остановимся только на тех закономерностях переноса воды, которые оказывают существенное влияние на механизм диффузии электролита в полимерах.

При отсутствии капиллярного течения могут возникать два типа переноса воды: а) по диффузионному механизму, когда движущей силой является градиент концентраций; б) вязкое течение воды, движущей силой которого является разность гидростатических давлений по обе стороны мембранны. Связь между гидравлической (G) и диффузионной (\bar{P}) проницаемостями в этом случае определяется безразмерным коэффициентом (w) в соответствии с уравнением¹¹²:

$$w = GRT/\bar{P}\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (27)$$

где $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ — молярный объем воды. Величина ω равна единице при диффузионном механизме и увеличивается при переходе к режиму вязкого течения¹¹³.

Определить тип переноса необходимо для того, чтобы верно интерпретировать кинетические результаты, а также сделать вывод о возможности взаимодействия потоков воды и электролита в полимере. В случае диффузионного механизма такое взаимодействие маловероятно; при вязком течении растворителя через мембрану можно ожидать взаимодействия потоков компонентов водного раствора электролитов¹¹³. Принимая во внимание, что большинство диффузионных измерений проводится в отсутствие избыточного гидростатического давления растворителя, можно полагать, что диффузионный перенос будет преобладающим, по крайней мере в умеренно набухающих полимерах.

Отсутствие взаимодействия встречных потоков электролита и воды в гидрофильной системе (ацетилцеллюлоза) показано в работе¹¹⁴ путем сопоставления результатов прямого и обратного осмоса растворов хлористого натрия.

При рассмотрении вхождения водного раствора электролита в полимер необходимо учитывать содержание воды в полимерной матрице. Необходимость такого учета обусловлена специфическим состоянием электролита, его возможностью диссоциировать и быть гидратированным в полимере. Кроме того, активное поглощение воды способствует ослаблению межмолекулярного взаимодействия, что приводит к увеличению подвижности полимерных сегментов и как следствие — к росту коэффициентов диффузии.

Еще один фактор, с которым необходимо считаться при рассмотрении диффузионного поведения электролитов — это состояние воды в полимерах. При взаимодействии полимеров с водой могут образовываться три типа систем: а) вода растворяется в полимере с образованием однородной квазигомогенной среды; б) возможно образование локальных скоплений — кластеров^{109, 115–117}; в) происходит заполнение макроструктурных пустот, пор, капилляров, которые могут быть соединены между собой или изолированы^{118, 119}.

Современные исследования методами электропроводности, ЯМР и др. показали, что в макромолекулярных гелях существует свободная и кристаллоподобная вода¹²⁰. Температурный переход последней осуществляется ниже 0° С. Помимо двух указанных выше видов воды необходимо учитывать промежуточную форму, которая по своим электрохимическим и термическим свойствам отличается от первых двух^{121, 122}.

Столь большое разнообразие структурных форм растворителя в полимерах значительно усложняет выявление механизма ионного транспорта.

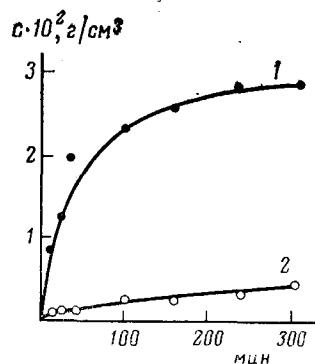
5. Движущаяся граница электролитов

При диффузии электролитов в гидрофильных полимерах, с одной стороны, как уже указывалось, могут происходить специфические взаимодействия компонентов диффундирующей среды с полимером, с другой стороны, имеет место взаимодействие между компонентами диффундирующей среды в полимерной матрице. В зависимости от преобладания того или другого взаимодействия движение раствора электролита в полимере может происходить единым фронтом или наблюдается макроскопическое разделение потоков. Анализ экспериментальных данных показывает, что первый случай является более типичным для полимеров, ограниченно растворяющих воду.

На рис. 5 показано изменение концентрации воды и HCl в пленке этилцеллюлозы в процессе диффузии паров соляной кислоты. Концентрация воды определялась гравиметрическим методом, а количество HCl в полимере определялось по десорбции химическим методом и при сжигании полимера¹²³.

При диффузии растворов электролитов в полимерах очень часто наблюдается резкая граница между зоной, где имеется электролит, и зоной, где его наличие не зафиксировано с помощью используемых методов исследования. Причины возникновения резкой границы распределения диффузанта в полимере рассмотрены в работах^{124—126} и обусловлены

Рис. 5. Кинетические кривые сорбции H_2O (1) и HCl (2) в этилцеллюлозу¹²³



ны следующими факторами: а) наличием химической реакции между компонентами диффузационной системы, б) резким изменением структуры полимера на границе набухшей и свободной зон.

Вопрос о взаимодействии кислоты и воды рассмотрен в¹⁹, где движение границы постоянной концентрации электролита описывается уравнением (17), в котором

$$\lambda = [2D(c_0/c_x - 1)]^{1/2},$$

если диффузия электролита и растворителя происходит единым фронтом, и

$$\lambda = (\pi D)^{1/2} (1 - c_x/c_0),$$

если электролит и растворитель диффундируют с разными скоростями, раздельными потоками. Например, диффузия водного раствора серной кислоты в поликарбонате является примером случая (а). Рассчитанное значение $D = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ близко к значению D_{H_2O} в поликарбонате. Время, необходимое для достижения контакта двух противоположно движущихся фронтов в случае двусторонней диффузии, используется для расчетов коэффициентов диффузии¹²⁷. Вопрос о движущейся границе в полимере в наиболее общей формулировке рассмотрен в работе¹²⁸.

V. ГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Одной из характерных особенностей переноса электролитов в гидрофобных полимерах является существенное различие в скоростях диффузии разных электролитов. Так, например, проникновение азотной кислоты через пленку фторлона-42 толщиной 0,1 мм обнаруживается через 20—30 мин, тогда как в случае серной кислоты для этого требуется более года¹²⁹. В ряде случаев вообще не удалось обнаружить диффузию электролитов в полимерах.

Следует отметить, что констатация наличия проницаемости, как правило, является более достоверным утверждением, чем констатация непроницаемости полимера по отношению к тому или иному электролиту. Это связано с тем, что «необнаружение» проницаемости может быть обусловлено малой чувствительностью использованной методики или недостаточным временем экспозиции. По-видимому, в таких случаях наиболее корректно характеризовать проницаемость величиной $\bar{P}_{\text{ усл.}}$, вычисляемой по уравнению:

$$\bar{P}_{\text{ усл.}} = c_{\min} V l / s \tau_0,$$

где c_{\min} — минимальная концентрация электролита, которую можно обнаружить принятым аналитическим методом; V — количество среды, в которую происходит перенос через испытуемую пленку толщиной l с рабочей поверхностью s за время экспозиции τ_0 . Если проникновения не обнаружено, то утверждать можно только, что для данной системы истинная проницаемость меньше, чем $\bar{P}_{\text{ усл.}}$.

В ^{130–132} проницаемость полимеров по отношению к электролитам со-поставлена с летучестью последних и сделан вывод, что проницаемость гидрофобных полимеров для нелетучих электролитов по крайней мере на три порядка ниже, чем для летучих. Малый диффузионный поток нелетучих электролитов объясняется малой сорбцией этими полимерами. Такое деление электролитов на летучие и нелетучие является весьма удобным для качественного предсказания проницаемости полимеров по отношению к тем или иным электролитам при использовании лишь общедоступных табличных данных. В ¹³³ на основании изучения переноса в полиэфирных смолах электролиты разделены на «сильно диффундирующие» (HCl , HF , HNO_3 , H_2SO_4), «слабо диффундирующие» и «нелетучие». Следует подчеркнуть условность деления электролитов на «летучие» и «нелетучие». Например, при высоких температурах и концентрациях растворов серной кислоты, когда давление ее паров достигает тысячных долей мм. рт. ст. проницаемость серной кислоты во фторопласты легко обнаружить.

Определению коэффициентов диффузии D в полимерах посвящено много работ. Однако в большинстве из них использованы неадекватные методики ⁵⁰. В табл. 4 приведены результаты определения D с использованием методик, лишенных недостатков, упомянутых в гл. III. При рассмотрении данных табл. 4 обращают на себя внимание следующие факты. Коэффициенты диффузии NaI для всех исследованных полиме-

ТАБЛИЦА 4
Коэффициенты диффузии электролитов в гидрофобных полимерах
(c — концентрация электролита в водном растворе)

Полимер	Электролит	c , масс.%	Темпера- тура, °C	D , $\text{см}^2/\text{сек}$	Метод определения	Ссылки
Полиэтилен	HNO_3	98	50	$2,9 \cdot 10^{-7}$	сорбционный	134
Полиэтилен (НП)	HCl	28—36	50	$8 \cdot 10^{-7}$	сорбционный	135
Полиэтилен (НП)	NaCl	1—10	20	$(6—8) \cdot 10^{-11}$	радиоизотопный	136
Полиэтилен (НП)	NaI	—	24	$2,2 \cdot 10^{-8}$	радиоизотопный	137
Фторопласт-4	HNO_3	98	50	$2 \cdot 10^{-9}$	сорбционный	134
Фторопласт-4	NaI	—	24	$9,6 \cdot 10^{-9}$	радиоизотопный	137
Фторопласт-4	NaCl	1—10	20	$2—3 \cdot 10^{-11}$	радиоизотопный	136
Фторопласт-3	HNO_3	98	50	$7,7 \cdot 10^{-9}$	сорбционный	134
Фторопласт-3	NaI	—	24	$9,6 \cdot 10^{-9}$	радиоизотопный	137
Полистирол	NaI	—	24	$25 \cdot 10^{-8}$	радиоизотопный	137

ров близки по величине ($\sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$) и почти на три порядка превышают коэффициент диффузии NaCl , хотя молекулярная масса NaI в два с лишним раза больше, чем NaCl . Вероятно, величина D для иодистого натрия сильно завышена; возможно, это связано с восстановлением иона иода до I_2^{138} . Коэффициенты диффузии HCl и HNO_3 в полиэтилене близки по величине и находятся в соотношении, которое можно было ожидать на основании их молекулярных масс. По порядку величины коэффициенты диффузии HCl и HNO_3 в полиэтилене близки к коэффициенту диффузии бензола в полиэтилене (при «нулевой» концентрации) $1,32 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ¹⁷. Коэффициент диффузии NaCl на несколько порядков ниже коэффициентов диффузии HCl и HNO_3 . Этот факт пока не объяснен.

1. Влияние концентрации электролита во внешнем растворе на параметры переноса

Вопрос о влиянии концентрации электролита во внешнем растворе на его коэффициент диффузии в полимере относится к числу наиболее сложных. Например, для системы полиэтилен — HNO_3^{134} показано, что при увеличении концентрации кислоты от 45 до 60% значение D снижается в 1,5 раза. Однако эти результаты мало достоверны, так как получены из данных по кинетике изменения массы образцов в водных растворах и не описывают диффузию собственно кислот. Проведенный в¹³⁹ анализ кинетических сорбционных кривых показал их сложный характер. Поэтому некорректность непосредственного использования уравнения Джонстона, справедливого для вычисления D однокомпонентного диффузанта, в указанных случаях очевидна.

В^{140, 141} найдено, что значение D для азотной кислоты в полиэтилене возрастает от $3,2 \cdot 10^{-10}$ до $9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ при изменении концентрации кислоты во внешнем растворе от 7 до 80%. Для его определения была использована методика, основанная на измерении во времени электропроводности мембранны, контактирующей с раствором кислоты. Полученные значения D оказались на три порядка ниже более достоверных величин, приведенных в^{134, 142}. Такое расхождение, по-видимому, объясняется отсутствием фиксации диффузии нейтральных частиц при использовании метода электропроводности.

В²⁷ определены коэффициенты диффузии HCl и H_2SO_4 в пленках лака ХСЛ на основе перхлорвиниловой смолы в зависимости от концентрации раствора кислот. Найдено, что при 60°C величина D_{HCl} изменяется от $3 \cdot 10^{-9}$ до $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ при увеличении концентрации кислоты от 25 до 30%, а $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ возрастает от $4 \cdot 10^{-10}$ до $19 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ при изменении концентрации от 50 до 90%. Авторы предполагают, что концентрационная зависимость D обусловлена переносом частиц различной природы и размера из растворов разной концентрации.

Концентрационная зависимость D_{HCl} в полиэтилене исследована в¹³⁵. Коэффициенты диффузии определяли по методу Дайнеса — Баррера, а также вычисляли по формулам

$$\bar{D} = \bar{P}[\rho c]^{-1}, \quad (28)$$

$$D = \frac{1}{\rho} \frac{d \bar{P}}{d c}, \quad (29)$$

где ρ — плотность полимера, c — концентрация HCl в полимере. Для сравнения определяли также D сухого HCl при разных его парциаль-

ных давлениях во внешней среде. Было установлено, что с ростом концентрации кислоты увеличивается \bar{D} , приближаясь к величине, найденной для сухого HCl; последняя не зависит от парциального давления HCl. Дифференциальный коэффициент диффузии оказался не зависимым от концентрации соляной кислоты и равным D для сухого HCl. Указанные факты были объяснены и количественно описаны в предложении о наличии в полимере «свободного» и «связанного в гидратах» HCl¹³⁵.

Кроме того, предполагалось, что гидратированные молекулы практически неподвижны и в переносе не участвуют. Был сделан вывод о том, что в условиях стационарного процесса D_{HCl} не зависит от концентрации соляной кислоты. Напротив, в условиях нестационарного процесса эффективный коэффициент диффузии изменяется за счет связывания части дифундирующих молекул кислоты в гидратах и поэтому величина интегрального коэффициента диффузии \bar{D} зависит от концентрации воды в полимере. Для описания концентрационной зависимости были выведены следующие уравнения:

$$\bar{D} = D_0 \gamma,$$

$$\bar{D} = D_0 (1 + MKc_{\text{H}_2\text{O}}^n h_{\text{H}_2\text{O}}^n)^{-1}, \quad (30)$$

$$D = D_0 \left[1 + \frac{6n (Kc_{\text{H}_2\text{O}})^{n-1}}{[(n-1)+2][(n-1)+3]} + \frac{6 (Kc_{\text{H}_2\text{O}})^n}{(n+2)(n+3)} \right]^{-1}, \quad (31)$$

где γ — коэффициент активности HCl в полимере, определяемый как отношение концентрации «свободных» молекул к общей концентрации HCl в полимере; D_0 — коэффициент диффузии свободных молекул HCl; $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация «свободных» молекул воды в полимере; остальные обозначения см. выше. Из данных по \bar{D} , определенных по методу Дайнеса — Баррера, с помощью уравнения (31) была найдена величина n (число молекул H₂O, гидратирующих молекулу HCl), которая оказалась равной $4,13 \pm 1,69$, тогда как из данных по сорбции было найдено $n = 5,01 \pm 1,28$ ^{129—131}. Таким образом, из независимых серий экспериментов были получены значения n , удовлетворительно согласующиеся друг с другом, что является косвенным подтверждением справедливости предположения об образовании гидратов. Следует отметить, что указанные результаты получены для одной системы «полимер — кислота» в довольно узком диапазоне концентраций соляной кислоты (28—34%) и только при одной температуре (50°C), поэтому вопрос о зависимости числа молекул в гидрате от природы полимера и кислоты, от концентрации последней и температуры остается открытым.

Быстрый рост проницаемости полимеров с увеличением концентрации растворов электролитов отмечен в^{130, 143}. В¹³¹ показано, что столь быстрый рост объясняется пропорциональностью проницаемости давлению пара электролита над водным раствором, которое очень быстро увеличивается с ростом концентрации раствора. Концентрационная зависимость проницаемости пленок для летучих электролитов хорошо описывается уравнением:

$$\bar{P} = \bar{P}_0 h, \quad (32)$$

где \bar{P}_0 — константа проницаемости, не зависящая от концентрации электролита во внешнем растворе, h — давление пара электролита над водным раствором^{132, 144}. Справедливость уравнения (32) подтверждена при исследовании проницаемости пленок по отношению к HCl, HF, HNO₃.

2. Влияние природы полимера на параметры переноса

Экспериментальных данных о влиянии природы полимеров на коэффициенты диффузии электролитов очень мало. Из рассмотрения табл. 4 следует, что D_{HNO_3} в полиэтилене значительно превосходит коэффициенты диффузии HNO_3 во фторлонах. Этот факт согласуется с заключением о том, что для фторсодержащих полимеров характерны более низкие коэффициенты диффузии, но более высокие растворимости газов¹⁴⁵. Однако в случае нелетучего электролита NaCl коэффициенты диффузии в полиэтилене и фторопласте — величины одного порядка. Возможно, это связано с различиями в механизмах диффузии HNO_3 и NaCl . Косвенные сведения о влиянии природы полимера на коэффициент диффузии в нем электролита могут быть получены из рассмотрения данных о постоянных проникновения (уравнение (17)).

Коэффициент проникновения является функцией не только коэффициента диффузии, но и концентрации раствора электролита во внешней среде, иногда он также зависит от вида применяемого индикатора¹⁴⁶; поэтому целесообразно сравнивать коэффициенты проникновения, определение которых приведено при одинаковых внешних условиях. Вид функциональной зависимости коэффициента проникновения от коэффициента диффузии и других факторов в общем случае неизвестен. В некоторых случаях выполняется эмпирическое уравнение¹⁴⁷:

$$\lambda_0 = A_0 h_k^b, \quad (33)$$

где λ — коэффициент проникновения, A_0 и b — эмпирические константы, h_k — давление паров кислоты над раствором. Для ряда систем полимер — электролит удается вычислить D из данных о концентрационной зависимости коэффициентов проникновения⁶⁵.

В¹⁴⁸ приведены коэффициенты диффузии NaOH , HCl и H_2SO_4 в пентапласте. В частности, при 40°C они составляют $1,4 \cdot 10^{-5}$; $0,4 \cdot 10^{-5}$ и $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно (метод определения — радиометрический). Это чрезвычайно высокие цифры; например, D_{HCl} в полиэтилене НП, для которого характерны относительно высокие коэффициенты диффузии, составляет лишь $8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. Такие высокие значения D еще более удивительны в связи с весьма низкими величинами константы проницаемости и постоянной проникновения HCl в пентапласт по сравнению с этими характеристиками для других полимеров¹⁴⁹. Странным также являются необычные зависимости коэффициентов диффузии летучего и нелетучего электролитов для воды и азотной кислоты от логарифмов констант проницаемости этих полимеров для HCl . Из приведенных данных следует, что в известной мере можно говорить о распределении полимеров по их проницаемости по отношению к воде и к электролитам, аналогично тому, как это ранее было найдено для проницаемости полимеров по отношению к газам¹⁵⁰. Из исследованных полимеров фторлон-ЗМ обладает минимальной проницаемостью. В ряду фторлонов наблюдается явная корреляция между их проницаемостью для HCl и проницаемостями для HNO_3 и H_2O ; при этом проницаемость по отношению к последним диффузантам намного превышает проницаемость к HCl .

Введение тем или иным способом полярных веществ или полярных групп типа карбоксильных, карбонильных или аминных в гидрофобные полимеры весьма значительно увеличивает их проницаемость по отношению к электролитам, по-видимому, за счет роста сорбции диффузанта^{142, 151—153}.

3. Влияние температуры на перенос

Существование линейных зависимостей $\lg D$ от обратной абсолютной температуры отмечено во многих работах. Из этих зависимостей были вычислены энергии активации диффузии E_D ; некоторые из полученных значений E_D приведены в табл. 5. Из сравнения приведенных в табл. 5 данных с энергиями активации диффузии газов и паров соот-

ТАБЛИЦА 5

Энергии активации диффузии электролитов в полимерах

Полимер	Электролит	E_D , ккал/моль	Ссылка
Полиэтилентерефталат	H_2SO_4 (53% р-р)	12	177
Поливинилхлорид (пластифицированный)	HNO_3 (60% р-р)	14	176
Поливинилхлорид	HCl	3,3	176
Фторопласт-4	HNO_3 (98%-ный р-р)	4,5 (>323 К) 12,1 (<323 К)	134
Поликарбонат	HNO_3	10	178
Полиэтилен	HNO_3 (98%-ный р-р)	4,3	179

ветствующих мольных объемов (см. ^{17, 50}) следует, что первые несколько ниже. Причины этого явления пока не проанализированы.

Линейная зависимость наблюдается также между логарифмом постоянной проникновения λ и обратной температурой ^{147, 154}, однако авторы указанных работ не уточняют физический смысл «энергии активации», которую вычисляют из полученных данных.

В ¹⁴⁴ определены энергии активации проницаемости для HCl , дифундирующего через полиэтилен (НП), полистирол и полиэтилентерефталат. Они равны соответственно 8,5; 4,3 и 10 ккал/моль. Эти величины характерны для активированных диффузионных процессов.

4. Представления о механизме переноса электролитов в гидрофобных полимерах

В ранних работах проницаемость по отношению к электролитам описывали как диффузию по сквозным порам (см., например, ^{129, 155, 156}). Однако подобные представления не могли объяснить таких фактов, как особая избирательность пленок, характер концентрационной зависимости проницаемости и высокие энергии активации проницаемости. Анализ экспериментального материала по газопроницаемости полимерных пленок показывает, что в пленках достаточной толщины выше T_g перенос осуществляется по механизму диффузионной проницаемости, а не через систему пор ¹⁵⁷. Поэтому в настоящее время все исследователи придерживаются представлений о переносе электролитов через пленки гидрофобных полимеров как о процессах диффузионной проницаемости.

Эти представления характеризуют перенос в гидрофобных полимерах без учета дефектов, которые могут быть присущи данному изделию (например, вследствие малой толщины пленки в ней возможны сквозные поры, которые отсутствуют в пленках той же природы, но большей толщины). В последние годы наличие переноса, связанного с микродефектами, обсуждалось в работах ^{158, 159}. В частности, дефекты могут возникать при облучении полиэтиленовой пленки ртутной лампой ¹⁶⁰.

Относительно природы диффундирующих частиц существует несколько точек зрения. Согласно мнению одних авторов, диффундируют от-

дельные ионы (гидратированные или негидратированные). Согласно другой точке зрения, диффундирующие частицы — это недиссоциированные молекулы, лишенные гидратных оболочек. Решение вопроса осложняется также тем обстоятельством, что некоторые авторы не проводят различия между частицами, присутствующими в полимере, и частицами, осуществляющими перенос вещества. В полимере обязательно должны быть частицы, которые осуществляют перенос, но отнюдь не обязательно, чтобы перенос осуществлялся всеми видами частиц, находящимися в полимере.

Рассмотрим обоснованность предположения о переносе электролитов в гидрофобных полимерах в виде ионов. Можно полагать, что в этих полимерах мала концентрация ионов. Такое заключение следует как из общих соображений о малых константах диссоциации электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (см., например,¹⁶¹), так и из экспериментальных данных. Пленки, находящиеся в контакте с растворами электролитов, сохраняют высокое электрическое сопротивление^{132, 162}. Для сравнения укажем, что электрическое сопротивление гидрофильной полиамидной пленки ПК-4 при контакте с раствором гидроокиси аммония через 20—40 мин падает на 7 порядков¹³². Согласно расчетам, выполненным в¹³², если бы весь HCl, сорбированный полиэтиленом из соляной кислоты, был ионизирован, то электропроводимость пленки была бы на 10 порядков выше найденной экспериментально. (Относительно образования ионных пар в полимерах см. также^{163, 164}.) Более высокий уровень электрической проводимости пленок полиэтилена, находящихся в контакте с растворами электролита, по сравнению с проводимостью при металлических контактах связывают с адсорбией ионов на поверхности пленок^{165, 166}.

В¹⁶⁷ отмечено повышение активной проводимости пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) по мере диффузии в нем HCl — в пластифицированный ПВХ легко проникает такая нелетучая кислота, как фосфорная^{168, 169}, что по-видимому связано с «гидрофилизацией» ПВХ при пластификации. Повышение электропроводности гидрофобных полимеров при введении полярных пластификаторов, обусловленное ростом подвижности и концентрации ионов, описано в¹⁷⁰. Другой причиной изменения электропроводности и диэлектрической проницаемости пленки может быть химическое взаимодействие пенетранта с полимером, аналогичное наблюдаемому в случае системы «полиэтилен — азотная кислота»¹⁶⁷.

Согласно^{170, 171}, энергия активации проводимости значительно превышает энергию активации диффузии малых молекул в полимерах, и для полипропилена и полистирола достигает значений 34,6 и 30 ккал/моль соответственно. Такие высокие значения энергии активации проводимости обусловлены тем, что эта энергия является суммарной величиной, включающей в себя как энергию «скакча» иона (соответствует энергии активации диффузии молекул), так и энергию образования иона, величина которого обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды¹⁷². Предполагается¹⁷⁰, что ионная проводимость в основном определяется ионизацией под влиянием электрического поля. При наложении достаточно сильного поля величина энергетического барьера уменьшается и растет электропроводность за счет увеличения концентрации ионов¹⁷³. Таким образом, перенос электролитов в виде ионов в гидрофобных полимерах в отсутствие внешнего электрического поля представляется маловероятным.

В пользу предположения о том, что указанный перенос осуществляется с помощью недиссоциированных молекул, свидетельствуют также

следующие факты. Скорости переноса HCl через пленки полиэтилена, полистирола и полиэтилентерефталата, а также аммиака через пленку полиэтилена не зависят от того, диффундируют ли электролиты из водного раствора или из сухой газовой фазы, т. е. на скорость переноса в стационарном процессе не влияет присутствие воды во внешней фазе^{131, 144}. Из этих данных следует вывод о том, что в обоих случаях перенос осуществляется одними и теми же частицами, которыми при диффузии из сухого газа могут быть только недиссоциированные молекулы, лишенные гидратных оболочек. Вывод об отсутствии гидратных оболочек у диффундирующих частиц может быть сделан также из данных о независимости скорости переноса воды из растворов кислот от природы последних. Действительно, если бы перенос электролитов осуществлялся гидратированными частицами, то, с учетом различий в степенях гидратации разных ионов и величин потоков электролитов, можно было бы ожидать, что перенос электролитов сопровождался бы разным переносом воды. Однако, как оказалось, для данного полимера скорость переноса воды однозначно определяется парциальным давлением паров воды над раствором кислоты^{132, 174}.

В общем случае^{132, 144} перенос летучих электролитов через пленки гидрофобных полимеров состоит из трех стадий: экстракции электролита поверхностным слоем полимера, диффузии через толщу полимера и реэкстракции на выходной стороне пленки. В стационарном состоянии этот процесс подобен переносу газов и описывается уравнением:

$$J = D(a_{1n} - a_{2n})/l \simeq Da_{1n}/l, \quad (34)$$

где J — поток через пленку толщиной l , D — дифференциальный коэффициент диффузии, a_{1n} и a_{2n} — активности электролита в полимере на входной и выходной сторонах пленки соответственно. Величина a_{1n} связана с активностью электролита во внешнем растворе a_b соотношением:

$$a_{1n} = Ka_b, \quad (35)$$

где K — термодинамическая константа распределения электролита между фазой полимера и водным раствором. Объединяя уравнения (34) и (35), получают уравнение, описывающее проницаемость пленки в зависимости от состава внешнего раствора, свойств диффузанта и полимера:

$$J = DKa_b/l. \quad (36)$$

Произведение DK — это, по существу, константа проницаемости \bar{P}_0 , зависящая от свойств полимера и диффузанта, тогда как влияние состава внешней среды на проницаемость однозначно определяется величиной a_b . Величина K связана со стандартным изменением свободной энергии экстракции ΔG_s^0 уравнением:

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K. \quad (37)$$

Процесс перехода электролита из водного раствора в полимер может быть представлен последовательными процессами выделения электролита из водного раствора (т. е. процессом, обратным процессу растворения) и смешения электролита с полимером:

$$\Delta G_s^0 = -\Delta G_{p-p}^0 + \Delta G_{cm}^0, \quad (38)$$

где ΔG_{p-p}^0 — стандартное изменение свободной энергии при образовании бесконечно разбавленного водного раствора, ΔG_{cm}^0 — стандартное

изменение свободной энергии при смешении электролита с полимером. Ориентировочные расчеты для кислот показали¹³², что основной вклад в величину ΔG_0 вносит член $(-\Delta G_{\text{p-p}}^0)$, т. е. величина константы распределения в значительной степени определяется энергией, которую необходимо затратить для удаления электролита из водного раствора. Однако различия в экстрагируемости электролитов в большой мере связаны с различиями в величинах ΔG_{cm}^0 , которые непосредственно связаны с величинами сорбции уравнением

$$\Delta G_{\text{cm}}^0 = -RT \ln \varphi_1. \quad (39)$$

Величина φ_1 , т. е. объемная доля растворенного вещества, в первом приближении может быть оценена с помощью уравнения Флори¹⁷⁵ в упрощенной форме:

$$-\ln \varphi_1 = 1 + \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT, \quad (40)$$

где \bar{V}_1 , δ_1 — мольный объем растворенного вещества и его параметр растворимости соответственно, δ_2 — параметр растворимости полимера. По некоторым косвенным данным (слабая концентрационная зависимость проницаемости, нивелировка различий коэффициентов диффузии в разных полимерах) можно предположить, что уравнение (36) не выполняется.

Природа полимера, его сродство к молекулам воды, концентрация воды, влияющая на его физико-химические свойства, оказывают существенное влияние на характер и механизм переноса электролита в полимерной системе.

При диффузии растворов электролитов в гидрофильных полимерах, хорошо растворяющих воду, значения равновесных параметров (например, константа диссоциации, ϵ) и диффузионных параметров (например, D , λ_0 , u_i) близки к значениям соответствующих параметров в растворах. Уменьшение подвижности молекул и ионов электролита в полимерах по сравнению с их подвижностью в растворе обусловлено увеличением длины диффузионного пути и взаимодействием диффундирующих частиц с полимером. В гидрофильных полимерах, ограниченно растворяющих воду, растворенная вода не образует сплошного водного пространства в полимерной матрице, и диффузия ионов происходит путем активированных скачков между полярными группами, что приводит к значительному уменьшению D электролита по сравнению с его значением в растворе.

Диффузия электролитов в гидрофобных полимерах в общем следует известным закономерностям диффузии газов и паров, инертных по отношению к полимеру, однако в нестационарном периоде диффузии существенное влияние на нее оказывает взаимодействие воды и электролита в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Маркин, Ю. А. Чизмаджев, Ионный транспорт, «Наука», М., 1974, стр. 31.
2. N. Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Acad. Press, N. Y., 1969, p. 91.
3. Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, «Мир», М., 1967, стр. 308.
4. R. B. Parlin, H. Eyring, in Ion Transport Across Membranes, Acad. Press, N. Y., 1954, p. 103.
5. B. J. Zwolinski, H. Eyring, C. E. Reese, J. Phys. Chem., 53, 1426 (1949).
6. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд. иностр. лит., М., 1963.
7. Процессы взаимной диффузии в сплавах (ред. К. П. Гурова), «Наука», М., 1973, стр. 16.

8. P. Carman, J. Phys. Chem., 72, 1707 (1968).
9. J. S. Darken, Trans. Amer. Inst. Mining. Met. End., 175, 184 (1948).
10. Э. Лайтфут, Явления переноса в живых системах, «Мир», М., 1977, стр. 169.
11. O. Kedem, A. Katchalsky, J. General. Physiol., 45, 143 (1961).
12. P. Берд, В. Стюарт, Е. Лайтфут, Явления переноса, «Химия», М., 1974, стр. 440.
13. F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw Hill, N. Y., 1962, p. 347.
15. A. M. Peers, Disc. Faraday Soc., 21, 124 (1956).
16. M. Tetenbaum, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 58, 1156 (1954).
17. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», М., 1968, стр. 229.
14. M. A. Peterson, H. P. Gregor, J. Electrochem. Soc., 106, 1051 (1969).
18. H. L. Frisch, J. Chem. Phys., 61, 93 (1957).
19. А. Л. Иорданский, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1975.
20. J. H. Petropoulos, R. P. Rousis, J. Chem. Phys., 47, 1491 (1967).
21. Е. М. Грожан, Ю. С. Зуев, Каучук и резина, 1966, № 9, 10.
22. Н. С. Гилинская, С. А. Рейтлингер, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомол. соед., 11Б, 215 (1968).
23. P. M. Terfizzi, A. E. Lenehan, Mod. Plast., 30, 140 (1953).
24. Т. Н. Николаева, Н. С. Кудрявцева, Л. В. Захарова, Пласт. массы, 1964, № 5, 45.
25. А. Л. Иорданский, В. С. Маркин, Ю. В. Монсеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., 14A, 801 (1972).
26. С. Ясуси, Тэцудо гидзоцу кэнкю сирё, 18, 292 (1961).
27. О. Р. Дьяченко, Б. А. Река, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 3, 44.
28. A. L. Geass, J. Smith, Isotope Radiat. Techn., 8, 60 (1970).
29. M. Svoboda, D. Kuchynka, B. Knapek, Farbe und Lack, 77, 11 (1971).
30. W. W. Kittelberger, A. C. Elm, Ind. Eng. Chem., 44, 326 (1952).
31. А. Б. Пакшвер, И. В. Быкова, Коллоидн. ж., 16, 381 (1954).
32. И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 2, 58.
33. R. V. Rao, M. Yaseen, I. S. Aggerwal, Paint Manufact., 35, 49 (1965).
34. H. H. Jellinek, B. Blom, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 11, 1363 (1970).
35. A. O. Jakubovich, G. J. Hills, J. A. Kitchener, J. Chem. Phys., 55, 263 (1958).
36. A. Despic, G. L. Hills, Trans. Faraday Soc., 53, 1262 (1957).
37. A. E. Lagos, J. A. Kithener, Там же, 56, 1245 (1960).
38. M. A. Laufer, Biophys. J., 1, 3 (1961).
39. H. J. Spenser, J. M. Ibrahim, J. Polym. Sci., A-2, 6, 2067 (1968).
40. Ю. А. Лобанов, А. Л. Штерензон, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 5, 42.
41. J. Crank, The Mathematics of the Diffusion, University Press, London, 1956.
42. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Зав. лаб., 34, 892 (1968).
43. В. С. Маркин, Ю. В. Монсеев, Г. Е. Заиков, А. Н. Мачулис, Высокомол. соед., 12A, 2174 (1970).
44. P. Loroze, Canad. J. Chem., 39, 2394 (1961).
45. T. Camabe, K. Umezawa, S. Sekyama, N. Takai, Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan, 25, 259 (1972).
46. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Факанов, в сб. Ядерный магнитный резонанс, вып. 4, Л., 1971, стр. 90.
47. А. Л. Иорданский, М. В. Сердобов, Ю. В. Монсеев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 16A, 849 (1974).
48. M. A. Frommer, J. S. Murdey, R. M. Messalem, Europ. Polym. J., 9, 367 (1973).
49. E. Von Goldammer, A. Muller, B. E. Convey, Ber. Bunsen Phys. Chem., 78, 35 (1974).
50. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», М., 1974, гл. 9.
51. J. F. May, J. Vallet, Rev. gen. electr., 81, 255 (1972).
52. M. Petit, U. Haas, J. L. Debionne, M. Josefowicz, J. Polym. Sci., 30C, 195 (1970).
53. Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, М. В. Певницкая, Электрохимия ионитов, «Наука», Новосибирск, 1972.
54. E. Emerich, J. Zdavior, Chem. Listy, 50, 1869 (1956).
55. Н. И. Николаева, А. М. Филимонова, Н. Н. Туницкий, Ж. физ. химии, 43, 1249 (1969).
56. Б. И. Болтакс, В. И. Водяной, И. А. Федорович, Биофизика, 16, 824 (1971).
57. Б. И. Ласкорин, И. М. Смирнова, И. И. Глазкова, Электрохимия, 10, 805 (1974).
58. В. В. Крюченков, Л. А. Губарева, В. С. Мусинова, Ж. физ. химии, 46, 936 (1972).
59. А. Д. Нестеренко, Основы расчета электроизмерительных схем уравновешивания, Изд-во АН УССР, Киев, 1960, стр. 77.
60. В. Н. Манин, А. И. Громов, Механика полимеров, 1967, № 4, 744.
61. В. Ф. Антонов, А. С. Иванов, Е. А. Корепанова, В. В. Петров, в сб. Итоги науки и техники, Биофизика, т. 5, 1975, стр. 166.

62. M. Koga, H. Kawaguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 127 (1970).
63. Б. Долежал, Коррозия пластических материалов и резин, «Химия», М., 1964.
64. Е. А. Копытова, канд. дисс., МТИЛП, М., 1976.
65. А. Л. Штерензон, Тезисы II Всес. совещ. по диффузионным явлениям в полимерах, М., 1974, стр. 88.
66. Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник, Равновесие и кинетика ионного обмена, «Химия», Л., 1970.
67. M. Honda, *Japan Analyst*, 1, 22 (1952).
68. J. Faitelson, *Biochim. biophys. acta*, 66, 229 (1963).
69. А. Л. Иорданский, Е. И. Меркулов, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомол. соед., 16A, 2248 (1974).
70. П. С. Ныс, Е. М. Савицкая, в сб. Физическая химия растворов, «Химия», М., 1972, стр. 254.
71. Е. М. Савицкая, П. С. Ныс, Там же, стр. 260.
72. Т. И. Рощанская, М. Я. Данилова, Е. Н. Ростовская, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 43, 2034 (1970).
73. J. Komiyama, R. M. Fuoss, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 69, 829 (1972).
74. G. Hodouto, S. Sibille, L. T. Yu. Buzet, *J. Polym. Sci. C8*, 205 (1970).
75. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, АН СССР, М., 1957.
76. B. A. Soldano, G. E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 6091, 6099, 6107 (1953).
77. Ю. И. Дытнерский Г. В. Поляков, Л. С. Лукавый, Теор. основы хим. технологии, 6, 628 (1972).
78. I. S. Mackie, P. Mears, *Proc. Roy. Soc. A232*, 498, 510 (1955).
79. A. Despic, G. I. Hills, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1262 (1957).
80. P. H. Elsworth, A. T. Florence, A. Pahman, *J. Phys. Chem.*, 76, 1763 (1972).
81. H. Yasuda, C. E. Lamaze, L. D. Ikenberry, *Macromol. Chem.*, 118, 19 (1968).
82. H. Yasuda, L. D. Ikenberry, C. E. Lamaze, *Macromol. Chem.*, 125, 108 (1968).
83. H. Yasuda, A. Peterlin, C. K. Colton, K. A. Smith, Там же, 126, 177 (1969).
84. G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 78, 737 (1974).
85. J. A. Medley, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1380 (1957).
86. J. Marshall, *J. Polym. Sci. A-1*, 1913 (1968).
87. E. Colling, *Z. angew. Phys.*, 14, 717 (1962).
88. I. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515 (1939).
89. H. B. Hopfenberg, H. L. Frish, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 10, 999 (1969).
90. J. H. Petropoulos, P. P. Rousis, *Permeability of Plastic Films and Coats by Gases in Vapors, Liquids*, N. Y., 1974, p. 219.
91. J. Crank, *J. Polym. Sci. C*, 12, 249 (1966).
92. F. A. Long, D. Richman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 513 (1960).
93. T. Alfrey, R. F. Gurnee, W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci.*, 126, 249 (1969).
94. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6а, 624 (1964).
95. Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, ред. Ю. С. Липатов, «Наукова думка», Киев, 1971.
96. A. Kishimoto, T. Kitahara, *J. Polym. Sci. A1*, 5, 2147 (1967).
97. A. S. Michaels, H. J. Bixler, H. P. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 991 (1968).
98. C. H. M. Jacques, H. B. Hopfenberg, V. Y. Stannet, Там же, 18, 223 (1974).
99. А. Л. Иорданский, Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, ДАН СССР, 219, 1 (1974).
100. M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1184 (1960).
101. P. McGregor, P. H. Peters, J. H. Petropoulos, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1054 (1962).
102. H. Brody, *Textile Res. J.*, 35, 844 (1965).
103. M. L. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 95 (1953).
104. J. Marshall, J. A. Medley, *Nature*, 210, 729 (1966).
105. T. Iijima, T. Obara, S. Ikeda, *J. Chem. Soc. Japan*, 74, 1874 (1971).
106. B. A. Мягкова, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 17, 120 (1955).
107. M. B. Rodell, L. Lneas, J. Antien, *J. Pharm. Sci.*, 53, 873 (1964).
108. J. A. Medley, *Proc. III Intern. Wool. Text. Res. Conf.*, 3, 117 (1965).
109. G. S. Park, J. Crank, *Diffusion in Polymers*, Acad. Press, London — New York, 1968, ch. 8.
110. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, М.—Л., 1960.
111. H. Yasuda, C. E. Lamaze, *J. Polym. Sci. A2*, 1537 (1971).
112. H. Yasuda, C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 433 (1973).
113. J. Macromol. Soc. Physics, B3, № 4 (1969).
114. H. K. Lonsdall, F. Merter, R. L. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1341 (1965).
115. B. H. Zimm, I. L. Lundberg, *J. Phys. Chem.*, 60, 42 (1956).
116. R. M. Barrer, I. A. Barrie, *J. Polym. Sci.*, 28, 377 (1958).
117. M. E. Pollak, *J. Macromol. Sci.*, 5A, 809 (1971).
118. I. D. Farry, *Chem. Rev.*, 1936, 273.

119. *I. Fatt*, *J. Phys. Chem. Wash.*, **66**, 760 (1962).
120. *B. H. Lee, L. D. Andrade, M. S. John*, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **15**, 706 (1974).
121. *S. Suzuki, M. Aizawa, M. Takabashi*, *Kobunaki High Polym. Japan*, **20**, 674 (1971).
122. *M. Aizawa, S. Suzuki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2967 (1971).
123. *М. И. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков*, Высокомолек. соед., **17A**, 128 (1975).
124. *P. V. Danckwerts*, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 701 (1950).
125. *C. H. Hartley*, Там же, **42B**, 6 (1946).
126. *T. T. Wang, T. K. Kwey*, *J. Polym. Sci.*, **2A**, 3019 (1969).
127. *Е. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, А. Е. Чалых, О. Д. Черникова*, Высокомолек. соед., **16Б**, 486 (1974).
128. *Р. М. Васенин*, Ж. физ. химии, **46**, 2874 (1972).
129. *Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунавская*, Фторопласти, Л., ГХИ, 1960, стр. 192.
130. *А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова*, Высокомол. соед., **6**, 1668 (1964).
131. *А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина*, Труды III Междунар. конгресса по коррозии металлов, т. 3, «Мир», М. 1968, стр. 130.
133. *B. Alt, Kunststoffe*, **62**, 809, 3 (1972).
134. *Н. С. Тихомирова, К. И. Зернова, В. Н. Котрелев*, Пластмассы, **1962**, № 12, 40.
135. *А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина*, Высокомол. соед., **9A**, 887 (1969).
136. *В. Н. Кестельман, И. А. Коршунов, Н. Ф. Новоторов*, Синтез и физико-химия полимеров, вып. № 2, «Наукова думка», 1973, стр. 57.
137. *Н. С. Тихомирова, В. Н. Котрелев*, сб. Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений, Деп. ВИНТИИ, № 17—63, 194/1 (1963).
138. *M. Naumann, W. Blume, D. Schneider*, *J. Radianal. Chem.*, **30**, 489 (1976).
139. *С. А. Мищенко, А. А. Шевченко*, Тр. Московского ин-та химич. машиностр., вып. № 67, 58 (1975).
140. *О. Ф. Шленский, Н. Н. Хованская, В. В. Лаврентьев*, Пласт. массы, **1966**, № 5, 52.
141. *Н. Н. Хованская*, Там же, **1966**, № 7, 72.
142. *А. Н. Радаев, А. Г. Паршин, В. А. Муров*, Тр. МИХМ, 1975, № 67, 121.
143. *Т. Н. Николаева, Н. С. Кудрявцева*, Пласт. массы, **1962**, № 7, 41.
144. *А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина*, Лакокрасочные материалы и их применение, **1969**, № 1, 32.
145. *R. A. Pasternak, M. V. Christensen, J. Heller*, Macromolecules, **3**, 366 (1970).
146. *В. А. Муров, А. А. Шевченко, И. Я. Клинов*, Лакокрасочные материалы и их применение, **1970**, № 2, 62.
147. *В. А. Муров*, канд. дисс., МИХМ, М., 1970.
148. *Ю. А. Мулин, И. К. Ярцев*, Пентапласт, «Химия», Л., 1975, стр. 57.
149. *А. Л. Штерензон, И. Б. Гемусова, Ю. Е. Лобанов*, сб. Свойства, переработка и применение пентапласта, «Химия», Л., 1975, стр. 96.
150. *К. Е. Роджерс*, Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», М., 1967, стр. 242.
151. *А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов*, сб. Технология переработки сернистого газа, Тр. УНИХИМ, вып. № 29, 1974, стр. 82.
152. *D. L. Allara, C. W. White, R. L. Meek, T. H. Briggs*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 93 (1976).
153. *В. И. Завражина, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Т. Н. Павлинова*, Лакокрасочные материалы и их применение, **1973**, № 2, 26.
154. *С. А. Мищенко*, Канд. дисс. МИХМ, М., 1978.
155. *F. H. Gardner, S. R. M. Ellis, J. C. Gill*, *J. Appl. Chem.*, **6**, 5047 (1956).
156. *Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова*, Ж. Физ. химии, **33**, 262 (1959).
157. *H. Buchner, Kunststoffe*, **49**, 401 (1959).
158. *Л. С. Корецкая, Э. Г. Ильина*, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн., **1973**, № 3, 122.
159. *Э. Г. Ильина, Л. С. Корецкая, В. Ф. Степанов, Р. Г. Пинчук*, ДАН БССР, **18**, 1084 (1974).
160. *Э. Г. Ильина, Л. С. Корецкая, В. Ф. Степанов*, Высокомол. соед., **18Б**, 582 (1976).
161. *А. М. Розен*, сб. Экстракция, вып. № 1, Госатомиздат, М., 1962, стр. 6.
162. *О. Р. Дьяченко, Б. А. Река, В. Я. Кантеров*, Лакокрасочные материалы и их применение, **1967**, № 2, 62.
163. *A. V. Tobolsky, P. F. Lyons*, Macromolecules, **1**, 515 (1968).
164. *A. Eisenberg*, Там же, **3**, 147 (1970).
165. *С. В. Власова*, в сб. Электрические свойства диэлектриков, Смоленск, Изд. Политехнического ин-та, 1975, стр. 83.
166. *С. В. Власова*, Там же, стр. 115.
167. *Г. Д. Шишов, В. А. Муров, С. П. Розанов*, Тр. МИХМ, вып. № 67, 1975, стр. 130.
168. *W. A. Mirow, K. H. Baumgärtel*, Plast. und Kautsch., **22**, 487 (1975).

169. G. Küprich, W. A. Mirow, K. H. Baumann, Там же, 21, 322 (1974).
170. R. A. Foss, W. Dannhauser, J. Appl. Polym. Sci., 7, 1015 (1963).
171. Д. Синор, Химия и технология полимеров, 1966, № 12, 22.
172. T. Miyamoto, K. Slibayama, J. Appl. Phys., 44, 5372 (1973).
173. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, В. С. Скурихина, Пласт. массы, 1970, № 6, 34.
174. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Капустина, Ю. Е. Лобанов, Деп. УНИХМ, № 251/74, Свердловск, 1975.
175. C. H. Klute, J. Appl. Polym. Sci., 1, 340 (1959).
176. H. Kawaguchi, K. Fukuoka, M. Koga, Proc. 18-th Japan. Congr. Mater. Res., Kyoto, 1975, p. 160.
177. T. E. Рудакова, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, В. Ч. Пальванов, Высокомол. соед., 16A, 1356 (1974).
178. В. П. Вавилова, Н. П. Бамусова, Пластмассы, 1976, № 2, 66.
179. Н. С. Тихомирова, В. Н. Котрелев, в сб. Пластмассы, «Химия», М., 1970, стр. 268.

Ин-т химической
физики АН СССР, Москва