

УДК 547.913

ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ В ПОЛИМЕРАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Зайков Г. Е.

Рассмотрены диффузия и растворимость электролитов в полимерах различного типа (гидрофобных, гидрофильных и умеренно набухающих). Диффузионный перенос в таких системах характеризуется рядом особенностей: диссоциацией, гидратацией ионов, образованием кластеров воды, взаимодействием с функциональными группами полимера. Дан анализ концентрационной зависимости коэффициентов диффузии с учетом этих эффектов, а также влияния объемной доли полимера на величину диффузионных параметров. Рассмотрен механизм распределения электролита в гидрофобной и гидрофильной матрицах; показано, что в последнем случае необходимо учитывать электростатический фактор, влияющий на растворимость ионов в полимерах с ионогенными группами.

Библиография — 60 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1505
II. Диффузия в гидрофильных полимерах	1507
III. Диффузия в умеренно гидрофильных полимерах	1517
IV. Диффузия в гидрофобных полимерах	1521

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время учение о деструкции и стабилизации полимеров сформировалось, благодаря успешным исследованиям академика Н. М. Эмануэля и его школы, в самостоятельную и важную область химической науки, изучающую структурные и морфологические изменения полимеров, а также рациональные способы контроля и управления этими изменениями [1, 2]. При контакте полимерных материалов с жидкими агрессивными средами протекает гидролитическая деструкция, включающая диффузию компонентов агрессивной среды (кислот, оснований, солей, воды). Во многих практических случаях скорость диффузионного транспорта определяет предельные условия эксплуатации полимеров. Например, конструкционные свойства антикоррозионных покрытий магистральных нефте- и газопроводов включают низкие значения коэффициентов диффузии в них атмосферной и почвенной влаги, электролитов; полимерное покрытие в этом случае работает долго. Напротив, самодеструктирующиеся оболочки лекарственных систем или днанизные мембранны должны обладать хорошими транспортными характеристиками, что позволяет продуктивно осуществлять контролируемое высвобождение лекарств или разделение компонентов.

Механизм диффузионного транспорта водных растворов электролитов в полимере в существенной степени определяется интенсивностью взаимодействия молекул воды и макромолекул [3]. Поэтому вполне естественным выглядит подразделение полимеров на гидрофобные, гидрофильные и умеренно гидрофильные, предложенное в [4]. Отнесение известных в настоящее время гидратированных полимерных систем к гидрофобным (в которых равновесное содержание воды при нормальных условиях и 100%-ной влажности не более 1%), гидрофильным (содержащим при тех же условиях более 10% воды) и умеренно гидрофильным (с промежуточным содержанием воды) хотя и упрощает общую картину взаимодействия полимеров с водой, но тем не менее является удоб-

ным с практической точки зрения. При рассмотрении диффузии электролитов будем придерживаться данной классификации. Отметим только, что условность подобного разделения определяется зависимостью интенсивности взаимодействия макромолекул с водой от температуры и изменением степени кристалличности полимера (рекристаллизация, аморфизация) [5].

Количественную оценку гидрофильности, т. е. содержания равновесно растворимой воды в объеме полимера, можно провести с помощью параметров растворимости δ ($\text{Дж}/\text{м}^3$)^{1/2} [6], используя метод групповых вкладов [7] и теорию полимерных растворов Флори — Хаггинаса [8].

Для измерений скорости диффузии информация о суммарном содержании воды в полимере имеет ограниченную ценность, поскольку одно и то же ее количество может либо находиться в связанном виде вблизи полярных групп макромолекул, либо быть свободно распределенным в гидрофобной области. Подвижность молекул воды в связанном и свободном состояниях различна [9]. Наиболее надежные сведения о механизме переноса дает одновременное использование диффузионных измерений, спектроскопических и релаксационных методов. В этом случае удается регистрировать не только скорость поступления электролита в полимер, но и структурные изменения, сопровождающие диффузию [10].

На основании большого экспериментального материала можно полагать, что первые молекулы воды, сорбированные гидрофобным полимером, распределяются между звеньями неполярной цепи, причем энергетический вклад этого процесса в свободную энергию сорбции весьма мал. Дальнейшее увеличение влажности в системе приводит к предпочтительному взаимодействию между молекулами воды и, как следствие, к образованию кластеров. Этот эффект заметно уменьшает подвижность молекул воды, что характеризуется уменьшением коэффициентов диффузии с ростом ее концентрации в полимере.

Иная ситуация возникает при диффузии воды в гидрофильных полимерах. Здесь вначале происходит интенсивное взаимодействие молекул воды с высокополярными группами полимера — гидратация ионных и полярных фрагментов. Последующие порции воды пластифицируют полимерную матрицу, что приводит, во-первых, к увеличению подвижности сегментов (полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние) и, во-вторых, к возрастанию доли «свободной» негидратирующей воды в полимере. Многие гидрофильные полимеры, если они не сшиты (поливиниловый спирт (ПВС), белки), могут при нормальных условиях переходить в вязкотекущее состояние и полностью совмещаться с водой, образуя растворы. Слабосшитые гидрофильные полимеры способны ограниченно набухать, и содержание воды в них достигает нескольких сотен процентов. Морфология (пористость, кристалличность) гидрофильных полимеров в этом случае существенно меняется. Ряд особенностей диффузии воды в сильно набухших гелях сближает ее с диффузией в растворах.

Полимеры умеренной гидрофильности при комнатной температуре ограниченно совмещаются с водой, даже если они находятся в аморфном состоянии и не являются сшитыми. Для них также возможен переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое (например, в случае полиамидов), изменение степени кристалличности, а также изменение типа кристаллической решетки и деформация пор [11]. Возможны и более тонкие эффекты, например переход из одной кристаллической модификации в другую (целлюлоза) [11] или образование жидкокристаллического состояния [5]. При рассмотрении транспорта воды в условиях ее низкого содержания в ограничено набухающих полимерах нужно учитывать наложение двух механизмов переноса: один из них аналогичен диффузии в гидрофильном полимере, когда диффундирующее вещество находится вблизи полярной группы, а другой подобен диффузии в гидрофобных полимерах, когда молекула воды преодолевает гидрофобные области, размеры которых существенно превышают длину диффузионного скачка. При высокой влажности образца следует уч-

тывать гидратированные области большой протяженности, где макромолекулы пластифицированы и модель переноса не должна сильно отличаться от модели переноса в гидрофильных полимерах.

II. ДИФФУЗИЯ В ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Многообразие явлений, сопровождающих диффузию растворов электролитов в полимерах, можно охарактеризовать набором попарных взаимодействий, представленных в табл. 1 [3]. Преобладание того или иного типа взаимодействия зависит от природы полимера. Например, диффузия в гидрофобных полиолефинах и полисилоксана осложняется

Таблица 1

Типы взаимодействий в системе электролит—вода—полимер [13]

Тип взаимодействия	Природа взаимодействия	Проявление на физико-химическом уровне
Полимер — полимер	Электрические, полярные и дисперсионные взаимодействия	Многообразие упорядоченных кристаллических и надмолекулярных структур, наличие трех основных физических состояний полимеров (стеклообразного, высокоэластического, вязкотекучего)
Электролит — электролит	Электрические силы (ион — ион); взаимодействия ион — диполь (для неполнотью недиссоциированных молекул электролита); гидрофобные взаимодействия (для больших органических ионов)	Действие закона Кулона, существование ионной атмосферы, диссоциация, комплексообразование и т. д.
Вода—вода	Диполь-дипольные взаимодействия	Существование водородных связей, образование упорядоченных структур (кластеров), равновесие кластерная вода—мономерная (свободная) вода
Электролит—вода	Взаимодействия ион — диполь	Гидратация, возникновение кристаллогидратов
Вода — полимер	Полярные и гидрофобные взаимодействия	Гидратация полимерных групп и сегментов, пластификация, антипластификация, конформационные переходы, кристаллизация, переходы кристаллических структур, аморфизация, деструкция и т. д.
Электролит — полимер	Электрические и полярные взаимодействия, гидрофобные взаимодействия (для больших органических ионов)	Конформационные изменения макромолекул, изменение кристаллической структуры, комплексообразование, структурирование (поливалентными ионами), пластификация

взаимодействием типа вода — вода (кластерообразование) и вода — электролит [12], тогда как в полярных полимерах преобладающим может стать взаимодействие типа полимер — электролит [13].

Электролиты изменяют физическую структуру полимера либо путем прямого взаимодействия с различными полярными и ионизированными группами, либо косвенно — за счет влияния ионов на структуру и активность растворителя. Непосредственное взаимодействие ионов с макромолекулами может иметь как неспецифическую, т. е. обусловленную дальнодействующими кулоновскими силами, так и специфическую природу, определяемую тем специфическим влиянием, которое электролит оказывает на конформацию макромолекул, например при конкуренции с водой за образование водородных связей с функциональными группами полимера (соли гуанидина, хлор- и фторуксусные кислоты) или в процессе перераспределения в полимере гидрофобных контактов (ионы тетраалкиламмония) [14].

1. Связь коэффициентов диффузии с объемным содержанием полимера

Рассмотрение диффузии электролитов в полимерах целесообразно начать с нескольких упрощенных, но часто используемых теорий Мэкки-Мирса и Ясуды (см., например, [15], с. 119). Сущность этих теорий заключается в попытке связать диффузионные параметры растворенных веществ (коэффициент диффузии D и проницаемость P) в гидрофильных полимерах, содержащих различные количества воды, с коэффициентом диффузии электролита в чистом растворителе (D^0). На основании вышеуказанных теорий появляется возможность предсказывать значения коэффициентов диффузии электролита в полимере D , зная только D^0 (табличные данные) и объемную концентрацию воды в полимере φ_w (экспериментальные данные). Обе теории рассматривают электролит как индивидуальное вещество; эффектами взаимодействия типа ион — ион, отклонениями от идеальности и возможностью частичной диссоциации пре-небрегают.

Теория стерических препятствий Мэкки-Мирса объясняет уменьшение коэффициентов самодиффузии электролитов в гидрофильных полимерах по сравнению с водными растворами увеличением диффузионного пути за счет огибания ионами макромолекул. При отсутствии взаимодействия между функциональными полярными группами полимера и электролитом эффект полимерного препятствия учитывается фактором $(1-\varphi_p)^2/(1+\varphi_p)^2$, где φ_p — объемная доля полимера.

Теория Ясуды, в отличие от предыдущей теории, вместо механистических представлений о полимере как о среде, мешающей движению ионов, использует концепцию свободного объема [16]. Гидратированный полимер представляется как квазигомогенная матрица, в которой благодаря сегментальному движению макромолекул и наличию растворителя существует аддитивный свободный объем

$$f_v = f_v^w \varphi_w + f_v^p \varphi_p \quad (1)$$

где φ_w и φ_p — объемные доли, а f_v^w и f_v^p — свободные объемы воды и полимера соответственно. При записи выражения для коэффициента диффузии электролита как функции φ_w вводят следующие предположения: 1) эффективный свободный объем, где размещается растворенное вещество (электролит), соответствует свободному объему воды в полимере (т. е. учитывается только первое слагаемое в уравнении (1)); 2) размер флюктуационных полостей, определяющих свободный объем, соответствует размерам диффундирующей частицы; 3) взаимодействие полимерных молекул с молекулами растворенного вещества практически отсутствует.

Вероятность образования полости, размеры которой соответствуют площади поперечного сечения диффундирующей частицы (S_s), в случае малых частиц электролита определяется как $\exp(-BS_s/f_v)$, где B — константа. В этом случае коэффициент диффузии электролита в полимере, содержащем φ_w объемных частей воды, определяется уравнением

$$D = D^0 e^{-k_f(1-\varphi_w)\varphi_w^{-1}} \quad (2)$$

где $k_f = BS_s/f_v^w$.

Из уравнения (2) следует, что с возрастанием концентрации воды в гидрофильном полимере коэффициент диффузии D увеличивается, в пределе приближаясь к коэффициенту диффузии электролита в чистой воде, что подтверждалось в ряде экспериментов. При уменьшении содержания воды в образце коэффициент диффузии электролита уменьшается. Экранирующее действие воды становится более слабым, так что увеличивается возможность непосредственного взаимодействия ионов электролита с макромолекулами, и уравнение (2) при достаточно малых значениях φ_w перестает выполняться. В связи с этим важно подчеркнуть, что с точки зрения рассматриваемой модели полимер влияет на диффу-

зию электролита только косвенным путем, за счет уменьшения доли свободного объема воды в системе.

Из уравнения (2) вытекают два важных следствия. Во-первых, зависимость $\lg D$ от φ_w^{-1} тем сильнее, чем больше площадь поперечного сечения диффундирующей частицы. Во-вторых, для ряда частиц различного сечения в определенном интервале значений φ_w должно наблюдаться линейное уменьшение $\lg(D/D^0)$ при увеличении S_s , причем чем выше содержание воды в полимере, тем менее резко выражена эта зависимость. Для иллюстрации этого вывода обратимся к результатам работы [17], где указанная зависимость наблюдалась для серии органических соединений, диффундирующих в гидрогелях полиоксиэтилметакрилата (рис. 1). Введение сшивющего агента уменьшает содержание воды в

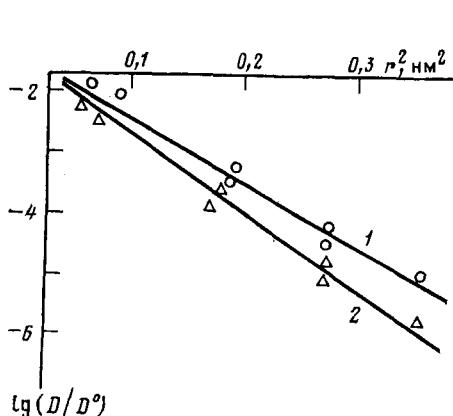


Рис. 1

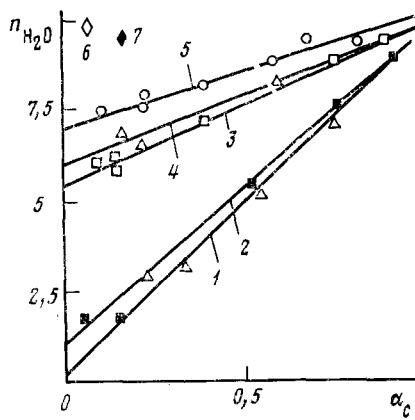


Рис. 2

Рис. 1. Влияние размера диффундирующих частиц на коэффициенты диффузии в полиоксиэтилметакрилате: 1 — $\varphi_w = 0,42$, 2 — $\varphi_w = 0,37$ [17]

Рис. 2. Зависимость числа молекул воды, сорбированных на противоионах мембранны «Нафцион» от степени замещения протона катионом SO_3H -группы: 1 — K^+ , 2 — Cs^+ , 3 — Ba^{2+} , 4 — Sr^{2+} , 5 — Ca^{2+} , 6 — Al^{3+} , 7 — Fe^{3+} [22]

полимере и, как следует из уравнения (2), приводит к более резкому падению коэффициентов диффузии с возрастанием r^2 , где r — радиус диффундирующей молекулы.

Модель Ясуды не учитывает специфики электролита как вещества, способного диссоциировать на ионы, поэтому она применима главным образом для растворенных нейтральных веществ и не описывает диффузию в полимерах, содержащих заряженные ионогенные группы (иониты, полиэлектролиты) [18].

2. Влияние ионогенных групп полимера на диффузию электролитов

Вопрос о влиянии ионогенных групп полимера важен для понимания механизма процессов крашения и гидролитической деструкции синтетических и натуральных волокон, главным образом полиамидов; более детально влияние заряженных групп на перенос электролитов в этих полимерах, относящихся к промежуточному классу, будет рассмотрено в следующем разделе.

Значительный вклад в развитие представлений о механизме диффузии электролитов в ионитах внес Николаевым с сотр. [19, 20]. Иониты, как правило, содержат значительные количества воды и формально могут быть отнесены к гидрофильным полимерам. Для объяснения диффузии в гидрофильных полимерах, содержащих ионообменные группы, была предложена модель рыхлого квазикристалла [19]. Основу модели составляют следующие положения: 1) за счет теплового движения про-

тивоионы могут отойти от функциональной группы полимера и образовать подобие дефектов в ионных кристаллах (вакансии и внедренные ионы); 2) перемещение в мембране осуществляется в две стадии: в течение времени τ_0 противоион находится в потенциальной яме, существование которой обусловлено наличием функциональной группы, и колеблется вблизи положения равновесия, а затем в течение времени τ_1 диффундирует в среде, аналогичной раствору электролита, до следующей функциональной группы; 3) функциональные группы равномерно распределены в полимере, и в наихудшем состоянии система квазигомогенна [20].

Коэффициент диффузии противоиона в полимере определяется двумя характеристическими временами τ_0 и τ_1 :

$$D_i = \lambda^2 / [6(\tau_0 + \tau_1)]^{-1} \quad (3)$$

где λ — усредненное расстояние между ближайшими ионогенными группами, которое рассчитывают по схеме для наиболее плотной упаковки с помощью формулы $6,6 \cdot 10^{-9} C_p^{-1/3}$ (C_p — емкость набухшего материала, г-экв/м³). После введения коэффициента извилистости диффузационного пути (r_0) окончательное выражение для эффективного коэффициента диффузии иона в полимере имеет вид

$$D_i = D_i^0 r_0 / [(\tau_0 / \tau_1) + 1] \quad (4)$$

где D_i^0 — коэффициент диффузии иона в растворе.

Экспериментальные измерения скорости диффузии в ионообменных материалах различной химической природы свидетельствуют о возможности изменения D_i на 5—7 порядков, тогда как коэффициенты диффузии ионов в водных растворах меняются лишь в пределах одного порядка. Анализ экспериментальных результатов позволил авторам сделать заключение о том, что основным параметром, определяющим скорость диффузии в полимерах, является время нахождения противоиона вблизи данной функциональной группы. Чем прочнее связь противоиона с функциональной группой, тем больше величина τ_0 и, следовательно, тем меньше коэффициент диффузии.

Уменьшение содержания воды в ионообменных мембранах, например за счет роста степени сшивки, приводит к упрочнению связи противоиона с функциональной группой вследствие уменьшения их гидратации. Падение диэлектрической проницаемости в системе при диффузии электролитов из неводных растворителей также отрицательно влияет на подвижность ионов. Так, например, сопоставление коэффициентов диффузии ионов Na^+ и Cs^+ в мемbrane «Нафлон» из водных растворов и из растворов ацетонитрила ($\epsilon=37,5$) показывает, что диффузионные параметры уменьшаются в менее полярной среде приблизительно в 120 раз для Na^+ и в 550 раз для Cs^+ [21].

Наличие диссоциирующих групп в полимере усложняет процесс диффузии электролитов из-за протекания реакций ионного обмена. Появление на кинетических кривых сорбции электролитов полимерами максимумов, отсутствующих в экспериментах с чистой водой, характеризует различную способность диссоциирующих групп SO_3H и SO_3^-M^+ сорбировать воду (M^+ — катион металла, образующий нейтральную форму) [22].

В процессе диффузии раствора щелочи в образец полимера, содержащего сильнокислотные группы, происходит их нейтрализация. В каждый данный момент выполняется равенство:

$$n_w = n_h(1 - \alpha_c) + \alpha_c n_h = (n_h - n_k)(1 - \alpha_c) + n_k \quad (5)$$

где n_h , n_k и n_w — число молей воды, сорбированной одним молем кислой или нейтральной форм сульфогрупп, и число молей сорбированной воды в расчете на моль противоиона соответственно, α_c — степень замещения протона катионом SO_3H -группы.

В соответствии с этим уравнением, наблюдается линейная зависимость SO_3H от n_w от 1— α_c . Как видно из рис. 2, общее количество сорбированной воды, приходящееся на одну сульфогруппу в нейтральной форме, увеличивается с возрастанием заряда противоиона в ряду: $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \simeq \text{Al}^{3+}$, что можно объяснить поляризующим влиянием иона на ближайшие молекулы воды. Подробное рассмотрение диффузионной кинетики ионного обмена в полимерах представлено в монографии [23].

3. Влияние химической структуры полимера на диффузию

Под термином «химическая структура полимера» понимают химический состав, последовательность элементарных звеньев и разветвленность полимерной цепи. Основными характеристиками химической структуры являются полярность макромолекулы, стерические факторы (ее стереорегулярность) и способность молекул образовывать водородные, полярные и ван-дер-ваальсовы связи. Есть веские основания полагать, что химическая структура определяет возможность существования структурной иерархии полимеров: α - и β -спиральность, кристалличность, надмолекулярные образования, пористость и т. п. Реализация возможности получения полимерного изделия (мембранны, покрытия и др.), обладающего необходимой степенью кристалличности или пористости, определяется конкретными условиями приготовления и предысторий образца; выбором растворителя, скоростью его испарения, существованием температурных градиентов, характером подложки, условиями хранения и рядом других [24, 25].

Проницаемость и диффузия электролита, как и в случае переноса молекул воды, регулируется соотношением гидрофильных и гидрофобных звеньев макромолекулы. На рис. 3 представлены коэффициенты диффузии и величины относительной проницаемости для соли и воды (P_{NaCl}/P_w) в пленках ацетата целлюлозы. Видно, что с увеличением массовой доли гидроксильных групп, т. е. с уменьшением степени ацетилирования, наблюдается резкое возрастание скорости диффузии хлористого натрия. Основной причиной повышения P_{NaCl} является рост содержания воды в более гидрофильной матрице, что приводит к пластификации макромолекул и, следовательно, к возрастанию свободного объема в системе. Уменьшение при этом относительной проницаемости свидетельствует о том, что несмотря на общую тенденцию к возрастанию P_{NaCl} , значение P_w в условиях приложенного гидростатического давления увеличивается еще быстрее, так как механизм переноса воды в сильно набухающих мембранах меняется от диффузионного к конвективному [26].

В работе [27] показано большое различие в механизмах проницаемости целлюлозных и нитроцеллюлозных мембран. Так как конформации молекул модифицированной и немодифицированной целлюлозы, по данным ИК-спектроскопии, практически одинаковы, то указанные различия могут быть обусловлены только взаимодействием OH - и NO_2 -групп с растворителем и с растворенным веществом, а также некоторым увели-

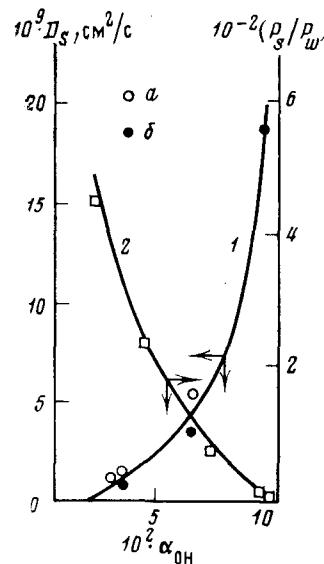


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии NaCl (1) и относительной проницаемости для соли и воды (2) от массовой доли гидроксильных групп в ацетате целлюлозы; a — стационарные измерения, b — измерение времени запаздывания [3]

чением пустот, сопровождающим превращение нитроцеллюлозных групп в гидроксильные.

Интересные исследования влияния гидрофильно-гидрофобного соотношения звеньев макромолекулы были проведены с мембранными на основе блок-сополимеров полиэтилентерефталата и полиоксиэтиленгликоля (гидрофильный компонент). Мембранны подобного типа используются в медицине для очистки плазмы крови от низкомолекулярных шлаков, солей и мочевины. Линейная зависимость полуperiода очистки от содержания в матрице гидрофильного компонента свидетельствует о необходимости учета соотношения гидрофильных и гидрофобных групп в полимере для решения практических важных вопросов мембранныго разделения. Рост содержания полиоксиэтиленгликоля в сополимере приводит к увеличению его степени набухания, что, в свою очередь, ухудшает селективность и механические свойства пленки, применяемой для диагностики. Поэтому при конструировании сепараторов, оксигенаторов, приборов для диагностики и др. приходится подбирать оптимальные условия, удовлетворяющие высокой продуктивности мембранны и надежным эксплуатационным качествам изделия. При выполнении последнего требования важную роль играют гидрофобные блоки, которые, кристаллизуясь и образуя домены, предохраняют гидрофильную матрицу от значительного набухания или растворения, образуя как бы эффективные сшивки [25].

Мембранны на основе сополимеров этилена и акрилата калия (25%) используют в сереброцинковых аккумуляторах. Прививка к сополимеру стирола повышает устойчивость полимерной матрицы к окислительной деструкции в электролите. Изотопным методом показано, что проницаемость мембранны для OH^- -ионов проходит через максимум при содержании привитого стирола 2,5%, а при дальнейшей гидрофобизации, как и следовало ожидать, P_{OH^-} начинает падать. Проницаемость для ионов Ag^+ в этих же условиях монотонно уменьшается, а при содержании стирола 16,5% мембрана становится непроницаемой для ионов Ag^+ [28]. Эти данные, как и результаты ряда других работ, говорят о том, что конкретные выводы о влиянии гидрофильно-гидрофобного баланса необходимо делать с учетом специфической природы диффундирующего иона. В описанном выше примере ион гидроксила, так же как и ион H^+ , характеризуется аномальным диффузионным поведением не только в растворе, но и, по-видимому, в ряде полимерных систем, способных образовывать водородные связи.

4. Состояние электролита в полимере

a) Гидратация ионов

Теории диффузии электролитов в полимерах рассматривают гидратированные частицы и ионы как самостоятельные кинетические единицы и количественно не учитывают обмен между свободной и гидратационной водой, т. е. динамический характер гидратации. Полимерную матрицу представляют как инертную среду, чаще всего квазигомогенную, в которой имеется достаточное количество воды для того, чтобы, во-первых, осуществлялась гидролитическая диссоциация электролита, и, во-вторых, ионные и функциональные группы макромолекул находились в гидратированном состоянии.

Наиболее распространенным доказательством наличия гидратной оболочки вокруг ионов, диффундирующих в гидрофильном полимере, является тот же порядок изменения их коэффициентов диффузии, что и коэффициентов диффузии этих ионов в растворе. Уменьшение коэффициентов диффузии однозарядных и многозарядных ионов в гидрофильных и слабосшивочных полимерных мембранных соответствует возрастанию радиуса гидратированного иона, а не его кристаллографического радиуса [3]:

$$D(\text{Cs}^+) > D(\text{Rb}^+) > D(\text{K}^+) > D(\text{Na}^+) > D(\text{Li}^+);$$

$$D(\text{Na}^+) > D(\text{Ca}^{2+}) > D(\text{Y}^{3+}) > D(\text{Th}^{4+})$$

Однако при низком содержании воды в умеренно гидрофильных полимерах может происходить обращение последовательности диффузионных параметров. Например, уменьшение коэффициентов диффузии в полиамиде (нейлон-6) соответствует увеличению кристаллографического радиуса однозарядных катионов Na^+ , Rb^+ , Cs^+ [29]. Точно так же энергия активации проводимости солей в нейлоне-6,6 и в нейлоне-6 возрастила с увеличением кристаллографического радиуса (табл. 2). Этот результат позволил сделать заключение об отсутствии или крайне ограниченной гидратации в полиамидах, содержащих не более 8 % воды [29].

В одном и том же полимере — поливиниловом спирте — при высоком содержании влаги ($\varphi_w = 0,7 \div 0,9$) коэффициенты взаимодиффузии, определенные интерферометрически, увеличиваются в ряду

$$D(\text{K}^+) > D(\text{H}_2\text{O}) > D(\text{Na}^+) > D(\text{Mg}^{2+})$$

т. е. в той же последовательности, что и радиус гидратации (0,27, 0,30, 0,35 и 0,42 нм соответственно), а при низком содержании влаги ($\varphi_w = 0,1 \div 0,2$) эти же диффузионные параметры увеличиваются в соответствии с возрастанием кристаллографического радиуса [30] в ряду

$$D(\text{Mg}^{2+}) > D(\text{Na}^+) > D(\text{H}_2\text{O}) > D(\text{K}^+)$$

Непосредственно информацию о состоянии иона в полимерной матрице и об его диффузионной подвижности можно получить с помощью ЭПР-спектроскопии. Отметим, однако, что этот метод применим только к ограниченному числу парамагнитных ионов, таких как Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} и др. Тем не менее широкие возможности и высокая чувствительность ЭПР-спектроскопии делают ее одним из наиболее перспективных методов исследования состояния электролита в полимере, получивших широкое распространение в физико-химических и биологических исследованиях [31, 32].

Количественную оценку взаимодействия молекул воды с ионами в полимерной матрице можно провести путем анализа зависимости химического сдвига сигнала протонов, регистрируемого методом ЯМР, от температуры, влажности, природы иона и некоторых других параметров. Положение ПМР-сигнала воды, сорбированной полимером, зависит от гидратирующей способности диффундирующего иона. Чем больше притягивающая способность катионов, тем значительнее положение сигнала смещено в сторону слабого поля. Если за поляризацию молекул воды вблизи иона ответственны главным образом электростатические силы, то величина химического сдвига должна быть пропорциональна отношению заряда иона к квадрату его кристаллографического радиуса, т. е. расстояния от центра иона до ближайшей молекулы, (z_i/r^2) . Такая зависимость наблюдается для ряда катионов щелочных и щелочноземельных металлов в катионите КУ-2 [33]. Исключение составляют ионы Rb^+ и Cs^+ , имеющие столь большие радиусы, что электростатические силы становятся слабее взаимодействия молекул воды между собой и с функциональными группами полимера. Аналогичная линейная зависимость наблюдается и для анионов.

В процессе десорбции воды из полимера гидратная оболочка иона разрушается. Диэлектрическая проницаемость в системе падает, и ассо-

Таблица 2

Энергия активации электрической проводимости различных солей в нейлонах (концентрация электролита 0,1 М)

Полимер	Энергия активации, кДж/моль			
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
Нейлон-6	44,0	54,4	59,2	65,2
Нейлон-6,6	49,4	54,5	—	57,0

цирующая пара катион — анион действует на воду не как отдельные точечные заряды, а как диполь. Положение сигнала протона воды в этом случае резко смещается в сторону сильного поля. При концентрации воды в полимере, равной приблизительно двум молекулам воды на один ион и меньше, метод ЯМР не позволяет оценить величину химического сдвига вследствие уширения резонансных линий протона, что ограничивает применение метода для умеренно и слабо набухающих полимеров [33].

б) Диссоциация электролита

Состояние электролита в полимере определяется соотношением между его ионизированной и неионизированной формами, т. е. степенью ионизации. При постоянных прочих условиях степень ионизации зависит от концентрации электролита. Поэтому ионизацию кислоты или основания целесообразно характеризовать термодинамической константой диссоциации, которая определяет силу данного электролита в диффузионной среде и не меняется с концентрацией.

Таблица 3

Константы ионизации электролитов в гидрофильных полимерах
(pK) и в воде (pK_w)

Электролит	Полимерная матрица	c_w , масс. %	pK_w	pK	Метод	Ссылка
Глицин	Катионит КУ-2	60	2,34	2,49	1	[34]
Лизин	»	60	2,18	2,71	1	[34]
Лизин	»	60	8,95	9,06	1	[34]
Глутаминовая кислота	»	60	2,18	2,12	1	[34]
α -Аланин	»	60	2,34	2,45	1	[34]
μ -Нитроанилин	Дауэкс 50×1	60	2,51	2,60	2	[3]
μ -Нитроанилин	ПВС	78	2,51	2,59	2	[35]
H_3PO_4	»	78	2,12	2,14	3	[35]
H_3PO_4	»	38	2,12	2,15	3	[35]

Обозначения. Методы: 1—ионообменный, 2—спектрофотометрический, 3—по электропроводности, c_w — содержание воды в полимере.

В зависимости от того, находится ли электролит в полимере в диссоциированной форме или в виде нейтральных молекул, меняется механизм диффузионного переноса. Например, в случае кислоты диссоциация приводит к появлению в системе наиболее подвижной формы протонов. Кроме того, ряд деструктивных процессов, протекающих в полимере по механизму кислотного или щелочного катализа, также определяется концентрацией гидроксила и оксониевого иона [15]. Поэтому информация о состоянии электролита в полимере чрезвычайно важна не только для понимания механизма диффузии, но и для предсказания изменений в системе в целом (падение молекулярной массы, вязкости, изменение соотношения кристаллической и аморфной фаз и т. д.).

Известно три метода определения константы ионизации электролита в гидрофильных полимерах: ионообменный [34], спектрофотометрический (индикаторный) и кондуктометрический [35].

В табл. 3 приведены значения pK для некоторых электролитов в насыщенных водой гидрофильных полимерах. Следует отметить, что значения констант диссоциации электролитов во всех рассматриваемых случаях практически не отличаются от этих же параметров в чистой воде. Этот эффект, по-видимому, может быть объяснен экранирующим влиянием воды, которая препятствует взаимодействию электролита с полимерной молекулой [35].

5. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации электролита

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии характеризует особенности переноса электролитов в гидрофильных полимерах. В общем случае ее проявление обусловлено следующими факторами: различиями в подвижности диссоциированной и недиссоциированной форм электролита; неидеальностью термодинамического поведения системы полимер — раствор электролита; взаимодействием ионов с функциональными группами полимера; изменением структуры полимера в результате набухания [36].

a) Влияние диссоциации на диффузионный перенос электролита

Электролит в гидрофильном полимере может находиться в частично или полностью диссоциированном состояниях. Если диффундирующие частицы, образующиеся в результате диссоциации электролита, имеют различную подвижность, то общая подвижность электролита должна определяться степенью его диссоциации α_c :

$$D = \alpha_c D_s + (1 - \alpha_c) D^u \quad (6)$$

где

$$D_s = \frac{2D_K D_A (z_K - z_A)}{z_K D_K - z_A D_A} \quad (7)$$

где D_A и D_K — коэффициенты диффузии, а z_A и z_K — заряды аниона и катиона соответственно; D^u — коэффициент диффузии недиссоциированной частицы.

Для объяснения концентрационной зависимости коэффициентов диффузии в полимере запишем уравнение Фика в следующем виде [37]:

$$J_{H_m A} = - \sum_{m=1}^m [D_{H^+(A^{m-})} \nabla c_{H^+(A^{m-})} - D_{H_m A}^u \nabla c_{H_m A}^u] \quad (8)$$

где $D_{H^+(A^{m-})}$ и $D_{H_m A}^u$ — коэффициенты диффузии диссоциированной и недиссоциированной форм кислоты $H_m A$ соответственно, $c_{H^+(A^{m-})}$ и $c_{H_m A}^u$ — концентрации соответствующих форм, $J_{H_m A}$ — поток диффундирующей кислоты. Коэффициенты диффузии во всех дальнейших примерах будем считать постоянными.

Соляная кислота в растворах сантимолярных концентраций практически полностью диссоциирована, и уравнение (8) принимает вид:

$$J_{HCl} = - D_{H^+(Cl^-)} \nabla c_{H^+} \quad (9)$$

При этом $D_{H^+(Cl^-)} = 2 \cdot D_{H^+} D_{Cl^-} / (D_{H^+} + D_{Cl^-})$ и $c_{H^+} = c_{Cl^-} = c_{HCl}$. Уравнение (9) демонстрирует постоянство коэффициентов диффузии любой сильной кислоты в сильно набухающих гидрофильных полимерах. Отсутствие концентрационной зависимости $D_{H^+(A^-)}$ наблюдалось экспериментально для соляной и трехлоруксусной кислот [3].

Для двухосновной сильной кислоты H_2SO_4 в исследуемом интервале концентраций происходит заметная диссоциация по второй ступени, и ионы водорода в нейтральной полимерной матрице диффундируют в окружении ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- . Уравнение (8) в этом случае позволяет получить выражение для эффективного коэффициента диффузии:

$$D_{\phi\phi} = D_{HSO_4^-} \left[1 + \frac{(\beta - 1)}{(1 + c_{H^+}/2K_2)^2} \right] \quad (10)$$

Здесь K_2 — константа диссоциации серной кислоты по второй ступени, равная $1,25 \cdot 10^{-2}$; $\beta = D_{SO_4^{2-}}/D_{HSO_4^-}$ — отношение коэффициентов диффузии индивидуальных ионов [37].

Анализ уравнения (10) показывает, что при $\beta = 1$, т. е. при $D_{SO_4^{2-}} = D_{HSO_4^-}$, для описания переноса достаточно одного коэффициента диф-

фузии. При низких концентрациях кислоты $c_{\text{H}^+} \ll K_2/2$ и $D_{\text{эфф}} = D_{\text{HSO}_4^-} \beta = D_{\text{SO}_4^{2-}}$. Действительно, с разбавлением H_2SO_4 доля ионов SO_4^{2-} в объеме растет, и в пределе перенос осуществляется только с помощью двухвалентных ионов. Напротив, при высоких концентрациях кислоты, когда $c_{\text{H}^+} \gg K_2/2$, ионы SO_4^{2-} практически отсутствуют. Графическое решение уравнения (10) в координатах $D_{\text{эфф}} - [1 + c_{\text{H}^+}/2K_2]^{-2}$ позволило определить значения β , $D_{\text{HSO}_4^-}$ и $D_{\text{SO}_4^{2-}}$, которые равны 0,15; 5,9· 10^{-10} м²/с, 0,9· 10^{-10} м²/с соответственно [37]. Уменьшение коэффициента диффузии двухвалентного иона SO_4^{2-} по сравнению с ионом HSO_4^- свидетельствует о возрастании диффузионного сопротивления среды вследствие повышенной гидратации многозарядных ионов, а также о более сильном электростатическом и специфическом взаимодействиях в полимерной матрице.

В случае фосфорной кислоты, являющейся более слабой, чем рассмотренные выше кислоты, уравнение (8) принимает следующий вид:

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{H}^+(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \left[1 + \frac{2\beta_1}{K_1} c_{\text{H}^+} \right] \quad (11)$$

где K_1 — константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени ($7,51 \cdot 10^{-3}$), $\beta_1 = D_{\text{H}^+(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} / D_u$. Уравнение (11) предсказывает линейный рост коэффициентов диффузии с увеличением концентрации, что действительно наблюдается при переносе H_3PO_4 в пленках ПВС, насыщенных водой.

Линейный рост $D_{\text{эфф}}$ при увеличении концентрации c_{H^+} для H_3PO_4 наблюдается в интервале умеренных значений концентраций, но для сильно разбавленных растворов ($c_{\text{H}^+} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/дм³) заметно отклонение от линейности. В [37] этот эффект объясняется специфическим связыванием диффундирующих частиц кислоты в матрице полимера.

Таблица 4
Диффузионные параметры кислот в пленках ПВС, содержащих 75—78% воды (\bar{D}) и в чистой воде (D^0) [3]

Кислота	$10^{10} \bar{D}$, м ² /с	$10^{10} D^0$, м ² /с	\bar{D}/D^0
$\text{H}^+(\text{Cl}^-)$	14,0	30,0	0,47
HSO_4^-	5,9	12,3	0,48
CH_3COOH	4,1	12,0	0,34
$\text{H}^+(\text{ClCH}_2\text{COO}^-)$	3,7	11,1	0,33
$\text{H}^+(\text{Cl}_3\text{CCOO}^-)$	3,2	10,4	0,31
SO_4^{2-}	0,90	2,2	0,41
	0,75	—	—

Для практически полностью диссоциированных кислот HCl , CCl_3COOH , так же как и для находящейся в недиссоцииированном виде уксусной кислоты CH_3COOH наблюдается отсутствие концентрационной зависимости коэффициентов диффузии во всем исследуемом интервале концентраций.

В заключение этого раздела приведем табл. 4, в которой представлены диффузионные параметры ряда кислот различной природы, определенные в пленках ПВС, содержащих 75—78% H_2O . Для сравнения приведены соответствующие коэффициенты диффузии этих же кислот в чистой воде. Сопоставление диффузионных параметров для различных органических кислот свидетельствует о важной роли размера диффундирующих частиц. Диаметр молекулы увеличивается при переходе от уксусной к *n*-толуолсульфокислоте, а коэффициенты диффузии в той же последовательности уменьшаются.

III. ДИФФУЗИЯ В УМЕРЕННО ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Умеренно гидрофильные полимеры содержат ограниченное число полярных групп. Характерными представителями этого класса полимеров являются полиамиды, водопоглощение которых при нормальных условиях составляет 2–10%. На полиамидных образцах проведено значительное количество исследований сорбции и диффузии электролитов, что отражает большой интерес исследователей к проблеме крашения кислотными и основными красителями [38]. Полиамидные мембранны широко используются в диализных и обратноосмотических системах [39]. Из чисто технологической задачи поиска оптимальных условий крашения, очистки или разделения возникает проблема большого теоретического значения: изучение механизма взаимодействия низкомолекулярных компонентов в полимерной матрице.

Особенности диффузии заряженных частиц в полярные полимеры по сравнению с неполярными связаны с сильным взаимодействием частиц с функциональными группами, характерными, например, для полиамидов ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}-$). Следствием такого взаимодействия может быть либо полная потеря подвижности частью диффундирующих ионов, либо обменное взаимодействие с функциональными группами (R) по схеме:



При условии, что число связывающих групп превосходит число молекул электролита (E), например HCl в полиамиде-6, диффузия замедляется в соответствии с уравнениями

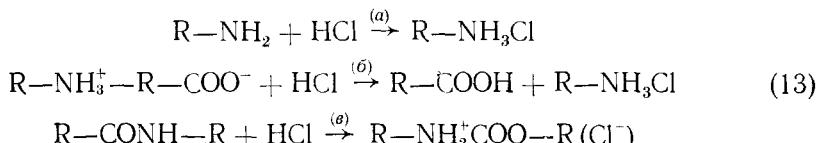
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad D_{\text{эфф}} = D/(1 + K [R]_0) \quad (12)$$

где D — собственно коэффициент диффузии, $[R_0]$ — концентрация реагирующих групп в полимере, K — константа равновесия обмена, x — координата диффузии.

Для корректной интерпретации результатов диффузионных экспериментов необходимо знать состав и состояние электролита, природу и распределение полярных групп полимера.

1. Влияние ионогенных групп полимера на концентрационную зависимость коэффициентов диффузии

В исходном состоянии макромолекулы полиамида содержат неравное количество концевых аминных (B_0) и карбоксильных (A_0) групп. Часть аминных и карбоксильных групп связаны между собой в цвиттерионной форме. Поэтому сорбция кислоты при $B_0 > A_0$ включает три последовательные стадии



Если в полимере $A_0 > B_0$, то протекают только реакции (b) и (c).

Несмотря на ряд ограничений, предложенная схема (13) позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты (см. [3], с. 123). Роль нейтрального электролита, например KCl , присутствующего в полимере, рассмотрена в работе [40].

В результате взаимодействия диффундирующих ионов с ионогенными и полярными группами полимера на начальных стадиях сорбции должна наблюдаться зависимость подвижности ионов от степени связывания этих групп (степени заполнения адсорбционных мест θ_i). По мере увеличения концентрации кислоты в полимере в соответствии со схемой (13) происходит дезактивация функциональных групп, и их электростат-

тическое и химическое воздействие на диффундирующие ионы и молекулы уменьшается. При переходе концентрации кислоты через некоторую критическую область, где выполняется условие $c_{A_0} = c_{HA}$, происходит резкое увеличение коэффициентов диффузии электролита.

Например, коэффициент самодиффузии серной кислоты в полиамиде-6 в аминной области, измеренный методом радиоактивных изотопов, описывается аналитическим выражением [41]:

$$D_{H_2SO_4}^* = \frac{K}{2K_2} \frac{\theta_f}{(1-\theta_f)} D_{HSO_4^-}^* + \left[1 - \frac{K}{2K_2} \left(\frac{\theta_f}{1-\theta_f} \right) \right] D_{SO_4^{2-}}^* \quad (14)$$

где θ_f — степень заполнения концевых аминогрупп, K/K_2 — отношение константы равновесия реакции (a) в схеме (13) к константе диссоциации H_2SO_4 по второй ступени. Соответствие экспериментальных и теоретических результатов видно из рис. 4. Аналогичное резкое возрастание эффективных коэффициентов диффузии в полиамидах наблюдается преимущественно для катионов (протонов) в системах HBr — полиамид-6,6 и серная кислота — кератин [3].

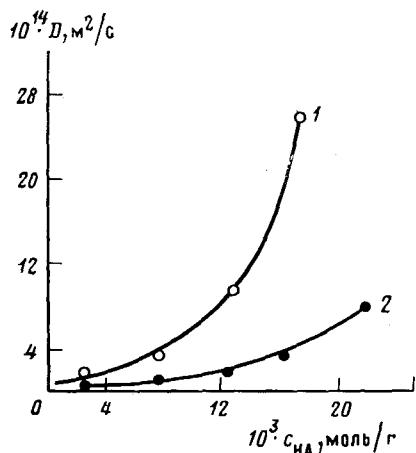


Рис. 4

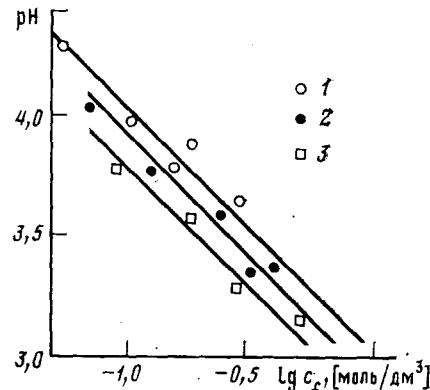


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии серной кислоты в полиамиде-6,6 при 25° С от ее концентрации [41]: 1 — $D(H_2SO_4)$, 2 — $D(SO_4^{2-})$; точки — эксперимент, сплошные кривые — расчетные данные

Рис. 5. Влияние степени полимеризации (содержания концевых групп) на pH в системе ПА—HCl при степени ионизации, равной: 1 — 0,7, 2 — 0,6, 3 — 0,5 [3]

В диффузионных системах, в которых существует равновесие между свободно диффундирующими ионами и ионами, связанными с функциональными группами полимера, коэффициент активности определяется отношением $\gamma = D_{\text{эфф}}/D_i$, где D_i не зависящий от концентрации коэффициент диффузии несвязанного иона.

Что касается анионов неорганических кислот, то для них концентрационная зависимость коэффициентов диффузии менее выражена. Так, например, коэффициент самодиффузии ионов Bg^- в полиамиде-6,6 в аминной области практически не зависит от концентрации кислоты и немного увеличивается в амидной области (от $6 \cdot 10^{-15}$ до $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$). Коэффициент диффузии иона Cl^- в полиамиде-6 при 70° С также слабо зависит от концентрации в широком интервале степеней заполнения адсорбционных мест [3]:

θ_f	0,19	0,40	0,75	0,82
$10^{11} \cdot D_{Cl^-}, \text{ м}^2/\text{с}$	0,40	0,45	0,49	0,52

Таблица 5

Коэффициенты диффузии (D), энергии активации диффузии (E_D), изменение химического потенциала ($\Delta\mu$) и теплоты сорбции (ΔH) органических кислот в полiamидах-6,6 при 60°C (см. [3], гл. 5)

Кислота	$10^{13} D, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_D, \text{ ккал/моль}$	$\Delta\mu, \text{ ккал/моль}$	$\Delta H, \text{ ккал/моль}$
Муравьиная	13,2	2,8	0,18	0,4
Уксусная	18,1	7,7	-0,41	-0,4
Пропионовая	14,4	7,2	-0,42	-0,24
Масляная	10,0	6,9	-0,41	-0,70
Салициловая	2,7	21	-1,8	-1,9
Бензойная *	0,3	12,9	—	-3,2
Сорбиновая **	2,6	3,1	-1,9	-9,8

* Полиамид-610, температура 45°C .

** Температура 55°C .

Более резко от концентрации зависят коэффициенты $D_{\text{SO}_4^{2-}}$ и $D_{\text{HSO}_4^-}$, но и для них концентрационная зависимость менее сильно выражена, чем для D_{H^+} .

Сложный характер зависимости коэффициентов диффузии анионов органических красителей от концентрации отражает наличие взаимодействия движущихся анионов не только с полимерной матрицей, но и между собой.

Диффузия органических кислот изучена менее детально, чем неорганических, однако полученные закономерности позволяют предположить, что механизм сорбции для них в аминной области остается таким же, как и у неорганических. В табл. 5 представлены диффузионные и термодинамические параметры сорбции слабых органических кислот полiamидом-6,6.

Подвижность ионов в воде определяется размерами гидратной оболочки, которая больше у ионов с меньшим кристаллографическим радиусом. Однако подвижность катионов в умеренно гидрофильных полимерах уменьшается с уменьшением кристаллографического радиуса [42]. Этот факт свидетельствует о том, что катионы в полимере, по-видимому, лишены гидратной оболочки.

2. Равновесная сорбция электролитов

Для простых неорганических ионов, сорбированных умеренно гидрофильными полимерами, одной из первых была предложена модель «эквипотенциального внутреннего раствора». В соответствии с такой моделью в полимере существует раствор электролита, аналогичный внешнему раствору, но имеющий относительно последнего потенциал $\Delta\phi$:

$$K_p = \bar{c}_{\text{Na}}/c_{\text{Na}} = c_{\text{Cl}}/\bar{c}_{\text{Cl}} = \exp[\text{arcsinh}(c_f/2c_{\text{NaCl}})] \quad (15)$$

Это уравнение неплохо согласуется с экспериментом при умеренных и высоких концентрациях электролита в полимере. При большом разведении наблюдаются значительные отклонения экспериментальных значений K_p от расчетных [43].

В теории Гилберта — Ридела (см. [3], с. 189) предполагается, что адсорбция ионов происходит на ограниченном числе статистически распределенных ионогенных групп полимера в соответствии с уравнением

$$\lg \left(\frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \right) = \lg c_{\text{KA}} + \frac{W_p + W_v - e\Delta\phi}{2,3kT} \quad (16)$$

где W_p и W_v — энергии поляризации и ван-дер-ваальсового взаимодействия соответственно, e — заряд электрона, c_{KA} — концентрация электролита.

Ионообменная модель была предложена Мягковым и Пакшвером (см. [3], гл. 5) для объяснения сорбции HCl, KOH, нафталин-2-сульфокислоты, некоторых красителей полиамидом-6. Эта модель предсказывает, что

$$\lg[x(x_0-x)^{-1}] = \lg k - 2 \text{pH}$$

где x_0 и x — общее число и число связанных с ионом функциональных групп соответственно, k — сорбционная константа.

Упомянутые выше модели позволяют получить лишь ограниченное совпадение расчетных и экспериментальных данных, что послужило поводом для развития полиэлектролитной модели Мэтисон — Хевелла (цит. по [3]). Авторы этой модели предполагают, что энергия удаления H⁺ из полимера в раствор зависит от электростатического и осмотического взаимодействия электролита в полимере и химического сродства (разница между стандартными химическими потенциалами H⁺ в полимере и растворе Δμ_H⁰). Для частично диссоциирующей группы в полимере часто используется уравнение:

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \lg [(1 - \alpha_c) \alpha_c^{-1}] - \frac{0,434}{RT} (zF\Delta\varphi + \Delta\mu_H^0) \quad (17)$$

где z — заряд группы, K_A — константа ее диссоциации, T — абсолютная температура, F — число Фарадея, R — газовая постоянная.

Ассоциация разноименно заряженных групп в полимере искажает величину и распределение потенциала в мембране. Существуют два способа учета ассоциации. В соответствии с первым из них для описания потенциала вводится поправочный коэффициент β, характеризующий долю заряженных групп, включенных в ионные пары (ассоциаты). В этом случае электростатический фактор определяется коэффициентом ($-0,0434 F\varphi_m \beta / RT$), где φ_m — средний потенциал мембранны. Однако в силу того, что величину β рассчитать затруднительно, так как она зависит от концентрации электролита и, следовательно, от координаты процесса диффузии, удобнее рассматривать два сорта карбоксильных (в общем случае кислотных) групп — свободные и спаренные, которые диссоциируют со своими константами диссоциации K_p и K_q соответственно (см. (17)). В этом случае представление об однородном потенциале мембранны φ_m сохраняется.

Молекулярная масса полимеров, диссоциирующих только по концевым группам, влияет на растворимость электролита. Если предположить, что доступность этих групп, $\text{p}K$ и $\Delta\mu_H^0$ не зависят от степени полимеризации, то уравнения (15) и (17) позволяют связать степень полимеризации и содержание концевых групп c_f с концентрацией кислоты:

$$\text{pH} = \text{const} - 0,434 \operatorname{arcsinh}(c_f/2c_s) \quad (18)$$

При $c_f/2c_s > 200$, т. е. когда концентрация добавляемой соли (c_s) мала, $\operatorname{arcsinh}(c_f/2c_s)$ можно заменить соответствующей логарифмической зависимостью:

$$\text{pH} = \text{const} - \ln(c_f/c_s) \quad (19)$$

Графическое решение уравнения (19) при постоянном c_s , представленное на рис. 5, свидетельствует об удовлетворительном совпадении теории с экспериментом.

Кривые титрования при отсутствии специфического взаимодействия позволяют оценить величину $\text{p}K$ кислотных групп полимера. Например, для кератина удвоенное значение pH в средней точке кривой титрования (т. е. на зависимости pH от c_{Na}) равно $\text{p}K$ глутаминовой кислоты, которая может служить моделью элементарного звена этого полимера. Однако для адипиновой кислоты — модели элементарного звена полиамида-6,6 — подобного равенства не наблюдается, даже если сделать поправку на сдвиг изоэлектрической точки этого полимера вследствие неравенства числа кислотных и основных групп в полимере. Наиболее вероятной причиной такого расхождения является снижение диэлектриче-

ской постоянной ϵ в полиамиде-6,6 по сравнению с матрицей кератина, где величина ϵ не сильно отличается от значения в воде.

В табл. 5 приведены значения химического сродства $\Delta\mu$ различных кислот к полимеру, рассчитанные с помощью уравнения (17). Помимо теоретического интереса, эти результаты имеют практическое значение для оценки стойкости окрашенных изделий.

IV. ДИФФУЗИЯ В ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Полимеры этого класса характеризуются высокой химической стойкостью по отношению к растворам электролитов. Малая полярность их макромолекул определяет низкую растворимость воды и электролитов в гидрофобных полимерах, например в полиолефинах, полиэфирах, фторопластах. Вследствие низкой полярности полимерной среды кислоты, основания и соли находятся в ней в ассоциированном состоянии. В связи с этим можно отметить, что полимеры, стойкие к кислотному гидролизу, как правило, гидрофобны; однако обратное утверждение не имеет силы, поскольку не каждый гидрофобный полимер стоек к кислотному гидролизу, примером чего могут служить полисилоксаны (см. [3], с. 147).

1. Влияние природы электролита

Наиболее характерной чертой диффузионного переноса электролитов в гидрофобных полимерах является его селективность. Например, проникновение азотной кислоты через пленку фторопласта-42 регистрируют уже через $\sim 10^3$ с, а проникновение серной кислоты через такую пленку можно обнаружить только спустя год [44].

Практически все гидрофобные полимеры хорошо проникаемы для соляной, плавиковой, азотной, уксусной, кремнефтористоводородной кислот и для гидрата окиси аммония. Значительно медленнее диффундируют серная и фосфорная кислоты, неорганические основания и соли (см. [4], с. 45). Для ряда электролитов, например в системе полипропилен — KCl [47], вообще не удалось измерить проницаемость, что, по-видимому, обусловлено низкой растворимостью электролита и недостаточной чувствительностью методики измерения.

Впервые сопоставление проницаемости гидрофобных полимеров и давления паров электролитов проведено в работах [47, 48]. Электролиты, характеризующиеся высоким давлением насыщенного пара, диффундируют в полимеры с коэффициентами, близкими к коэффициентам диффузии воды (D_{H_2O}). Другая группа электролитов, с низкой летучестью, переносится в полимерах с коэффициентами диффузии, значительно более низкими, чем коэффициенты диффузии воды в том же полимере. Аналогичная классификация электролитов на «сильно диффундирующие» и «слабо диффундирующие» была предложена в [49]. Важно отметить условность деления электролитов на летучие и нелетучие. При высоких температурах и концентрациях такой типичный нелетучий электролит, как серная кислота, ведет себя в отношении переноса как летучий.

Влияние природы летучего электролита на его коэффициент диффузии неспецифично и выражается только в зависимости коэффициента диффузии от размера диффундирующей частицы (см. [3], с. 155).

Концентрационную зависимость коэффициента диффузии HCl в полизтилене низкой плотности (ПЭНП) исследовали при контакте последнего как с сухим газом при различных парциальных давлениях, так и с водными растворами [50]. Обнаружено, что интегральные коэффициенты диффузии хлорида водорода, диффундирующего из водных растворов, увеличиваются с ростом концентрации соляной кислоты, стремясь к постоянному значению, найденному для сухого газа. Для объяснения этого результата было проведено сравнительное исследование равновесной сорбции HCl из сухой газовой фазы и из водного раствора. При

одинаковом парциальном давлении из водного раствора сорбируется большее количество HCl, чем из газовой фазы. Это различие объясняется тем, что в присутствии воды часть проникающих в полимер молекул электролита связывается в виде ассоциатов, и для установления равновесия из раствора в полимер переходит дополнительное количество HCl. Суммарное количество сорбированной кислоты (c_{HCl}) в этом случае определяется уравнением

$$c_{\text{HCl}} = c_F + MK_{\text{H}} c_F (p_w k_w)^n \quad (20)$$

где c_F — концентрация свободного HCl, не связанного в гидратах, M — молекулярная масса HCl, K_{H} — константа равновесия процесса образования гидрата, k_w — константа сорбции воды полимером, p_w — парциальное давление паров воды над раствором, n — число молекул воды в гидрате, для данной системы равное $5,0 \pm 1,3$ [50].

Из уравнения (20) видно, что с уменьшением парциального давления паров воды отношение между гидратированной и негидратированной формами кислоты также уменьшается.

Предложенная модель позволяет получить выражение для эффективного коэффициента диффузии HCl в ПЭ и количественно описать его концентрационную зависимость:

$$\bar{D}_{\text{HCl}} = \frac{D_{\text{HCl}}^0}{1 + MK_{\text{H}} (k_w p_w)^n} \quad (21)$$

Здесь D_{HCl}^0 — коэффициент диффузии сухого газа HCl. Среднее число молекул воды в гидрате HCl, рассчитанное из результатов кинетических (диффузионных) измерений, составляет $4,3 \pm 1,7$, что достаточно близко к значениям n , полученным из равновесных сорбционных данных [50].

На возможность существования гидратов летучих электролитов в гидрофобных полимерах указано в работе [51], где обнаружено резкое возрастание D_{HNO_3} в поливинилхлориде при 50%-ной концентрации кислоты.

Авторы работы [52] предложили модель параллельно-последовательного связывания электролита и воды в гидрофобных полимерах типа ПЭ и ПП. Согласно этой модели, нестационарный поток молекул воды из разбавленных растворов летучего электролита при условии $p_w \gg p_s$ может превышать нестационарный поток электролита (последовательная схема связывания). В этом случае предполагается, что электролит диффундирует по оводиленной полимерной матрице, и вероятность существования свободных молекул электролита тем меньше, чем выше концентрация воды в полимере. По мере возрастания концентрации раствора во внешней фазе давления паров воды и электролита становятся близкими между собой ($p_w \approx p_s$), и связывание компонентов в полимере осуществляется по параллельной кинетической схеме. Перенос негидратированных частиц электролита в этих случаях облегчен.

Дальнейшее развитие представлений о взаимодействии воды и электролита в полимере было проведено Штерензоном (см. [3], с. 159). Если предположить, что состав гидратированного комплекса $\text{HA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ аналогичен составу внешнего раствора, то

$$\lambda_D = r_0 \left[\frac{p_s}{p_s^0} \left(\frac{p_w}{p_w^0} \right)^x \right]^a \quad (22)$$

где λ_D — нестационарный коэффициент проницаемости [3], отражающий скорость движения диффузионного фронта электролита в полимере, p_w^0 и p_s^0 — давление паров чистого электролита и чистой воды соответственно, r_0 и a — эмпирические константы, x — число молей воды, приходящееся на один моль кислоты.

Рассчитанные и экспериментальные значения λ_D в широком интервале концентраций HCl, HF, HNO₃ и H₂SiF₆ хорошо совпадали. Здесь уместно подчеркнуть, что концентрационная зависимость λ_D (HCl) имеет один

и тот же вид для разбавленных (7%) и концентрированных (29%) растворов, что позволяет выдвинуть гипотезу о переходе механизма диффузии от последовательного к параллельному связыванию.

2. Влияние природы полимера

Химическая структура гидрофобных полимеров слабо влияет на скорость диффузионного переноса. В большинстве случаев различие диффузионных параметров определяется различием в морфологии полимеров. Например, экстремальный характер зависимости сорбции азотной кислоты сополимерами винилиденфторида с трифторметилом и гексафторпропиленом от состава объясняется аморфизацией структуры [53] (константы проницаемости мембран представлены в работе [15], с. 141).

Полярные группы, появляющиеся в полимере в результате окисления, существенно изменяют диффузионные характеристики гидрофобных полимеров. Как показано в [54], с ростом концентрации карбонильных групп в ПЭ при окислении возрастает его электропроводность и сорбционная способность в отношении растворов солей. Пленки ПЭ, окисленные серным ангидридом, поглощают до 20% воды и ведут себя как поликарбоновые кислоты, в частности проявляя ионообменные свойства.

Введение наполнителя в полимерную матрицу может привести к уменьшению подвижности макромолекул, к возникновению дефектов в диффузионной полимерной среде и к непосредственному взаимодействию диффузата с добавками. Полиэтилен, содержащий 16% графита, который инертен относительно полимера и электролита, на 10% менее проницаем, чем ненаполненный ПЭ. Введение наполнителя, не обладающего высокой адгезионной способностью по отношению к полимеру, а именно оксида хрома, не снижает, а, напротив, увеличивает скорость диффузии HCl и особенно HF. Пигментирование хлоркаучукового покрытия с помощью TiO₂ также приводит к возрастанию его проницаемости для иона Cl⁻ [55]. Обзор исследований взаимодействия компонентов электролитов с добавками, введенными в гидрофобный полимер (гидрофильные наполнители типа талька и CaO, различные поверхностно-активные вещества, пластификаторы), представлен в [3], гл. 6.

3. Влияние температуры

Для многих исследуемых систем наблюдается линейная зависимость $\lg D_s$ от $1/T$, что позволяет рассчитать энергию активации диффузии (E_D) (табл. 6). Особенность диффузии электролитов в полимерах про-

Таблица 6
Энергии активации диффузии электролитов ([3], гл. 6)

Полимер	Электролит	c , мас.%	E_D , кДж/моль
Полиэтилентерефталат Фторопласт	H ₂ SO ₄	53	50
	HNO ₃	98	18,8 (>323 К) 50,6 (<323 К)
ПЭ	HNO ₃	98	41,8
ПЭ	H ₂ SO ₄	10	55
ПП	H ₂ SO ₄	10	31

является в том, что параметры диффузии определяются одновременно концентрацией электролита в полимере и температурой эксперимента. В [56] сообщается о том, что для нестационарного процесса проникновения HCl в полиэтилен высокой плотности значение E_D меняется от 49,3 до 39 кДж/моль при увеличении концентрации кислоты от 15 до 30 масс.%. Эмпирическое уравнение для зависимости нестационарного коэффициента проницаемости λ_D от температуры и концентрации (дав-

ления) электролита имеет вид:

$$\lambda_D = A_0 e^{-U/RT} \quad (23)$$

где A_0 — эмпирический параметр, зависящий от концентрации или давления паров электролита, U — энергетический параметр. Здесь важно отметить, что предэкспоненциальный множитель зависит от концентрации и температуры (см. [3], с. 161), что подтверждается серией экспериментов [57].

4. Взаимодействие диффузионных потоков. Встречная диффузия

Взаимодействие диффузионных потоков воды и электролита проявляется при десорбции последнего в воду из гидрофобных образцов. Так, образец полиэтилена, предварительно насыщенный соляной кислотой, крайне медленно десорбирует HCl в водное окружение, тогда как десорбция в токе сухого воздуха протекает существенно быстрее. В [58] подробно исследовано явление временного прекращения выхода кислоты из пленки в условиях встречной диффузии воды. Взаимодействие воды и кислоты в полимере приводит к увеличению времени запаздывания θ и, следовательно, к необоснованно заниженным значениям коэффициента диффузии $D = l^2/6\theta$, где l — толщина полимерной пленки. В связи с этим большой интерес представляет экстраполяция $\lg \theta$ к равному нулю значению давления паров воды (p_w), что позволяет оценить величину θ электролита без учета связывания с водой [12].

При эксплуатации гидрофобных полимеров в качестве защитных покрытий в присутствии ряда электролитов наблюдается помутнение образцов. Помутнение вначале протекает резко, а потом более медленно, в течение нескольких десятков и сотен часов. Интенсивность помутнения зависит от природы полимера и электролита, а также от концентрации последнего. Серная, фосфорная, уксусная кислоты и аммиак не вызывают помутнения, тогда как встречная диффузия соляной, азотной и плавиковой кислот в области концентраций $\sim 30\%$ в случае ПЭНП приводит к образованию фазы раствора электролита [47].

Аналогично тому как в газовой фазе образуется туман, в гидрофобных полимерах также возможно возникновение маленьких капель — ассоциатов летучего электролита и воды. Однако для образования новой фазы внутри полимера необходимо затратить энергию на деформацию его структуры. В полимерах с различающимися физико-механическими характеристиками одинаковые затраты энергии, высвобождающейся в результате взаимодействия воды и электролита, приводят к образованию капель разного размера. В некоторых случаях сопротивление полимера по отношению к деформации настолько значительно, что новая фаза не может образоваться [47]. В качестве количественного критерия возможности образования кластеров в гидрофобном полимере в [47] предложено использовать энталпию (ΔH°) процесса $(KA)_{\text{газ}} \rightleftharpoons (KA)_{\text{раствор}}$. Величины ΔH° исследованных электролитов образуют ряд:

$$\Delta H_{\text{NH}_3}^\circ > \Delta H_{\text{HNO}_3}^\circ > \Delta H_{\text{HCl}}^\circ > \Delta H_{\text{H}_2\text{Cl}}^\circ$$

При встречной диффузии воды и аммиака выделяющейся энергии (10 кДж/моль) недостаточно для образования капель, тогда как энергия, выделяющаяся в результате взаимодействия потоков HCl и аммиака, настолько велика, что внутри полиэтиленовой пленки образуется сплошной слой хлористого аммония, разрушающий полимерную матрицу. На практике указанные эффекты используют для получения рентгеноконтрастных материалов и для послойного расщепления полимерных мембран при исследованиях на микроскопе.

5. Сорбция электролита

Для приблизительной оценки концентрации сорбированного электролита в аморфной фазе полимера предлагается [47] использовать упрощенный вариант уравнения Флори

$$-\ln \varphi_s = 1 + \frac{\tilde{v}_s (\delta_s - \delta_p)^2}{RT} \quad (24)$$

где δ — параметр растворимости, φ и \tilde{v} — соответственно объемная доля и мольный объем i -го компонента, s и p — индексы, относящиеся к электролиту и полимеру соответственно. Уравнение (24) показывает, что равновесная сорбция электролита тем больше, чем меньше по модулю разность параметров растворимости полимера и электролита. Для полиолефинов $\delta_s = 16$, для пентапласта $\delta_p = 10$, а для серной кислоты $\delta_s = 35$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$. Как следует из уравнения (24), концентрация H_2SO_4 в пентапласте в 40 раз должна превосходить концентрацию кислоты в полиолефинах. Косвенно в пользу этого свидетельствует различие проницаемости пентапласта и полиэтилена относительно H_2SO_4 [3].

* * *

Количественное описание диффузии и растворимости электролитов в полимерах является необходимым условием прогнозирования химической стойкости материала, эксплуатационных параметров антикоррозионных покрытий (гидрофобных полимеров). Для успешного использования медицинских полимеров в качестве имплантантов и элементов искусственных органов также требуется информация о равновесных и кинетических параметрах сорбции компонентов биологической среды (гидрофильные и умеренно гидрофильные полимеры). Оптимизация процессов крашения и печатания невозможна без описания диффузии в тканевых материалах [59]. Теория мембранных методов очистки, разделения и концентрирования также основывается на механизме диффузии в гидрофильных и умеренно гидрофильных мембранах [60]. Можно с уверенностью утверждать, что в дальнейшем наши представления о диффузии электролитов в полимерах будут существенно расширены в связи с интенсивным развитием хемотронных систем, фотохимических и механохимических преобразователей энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль И. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 2113.
2. Эмануэль И. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
3. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
4. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 209.
5. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
6. Чалых Т. И., Грибцова Л. А., Чуйкова Л. Ф. Кож.-обувн. пром., 1979, № 9, с. 50; № 11, с. 39.
7. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
8. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1984, т. 26A, с. 1740.
9. Barrie J. A. In: Diffusion in Polymers/Ed. by Crank J., London — N. Y.: Acad. Press, 1968, p. 259.
10. Рапли Дж., Янг П., Толлин Г. В кн.: Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984, с. 114.
11. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982.
12. Манин В. И., Громов А. И. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980, с. 47.
13. Иорданский А. Л., Штерензон А. Л., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1460.
14. Шлейх Т. В кн.: Структура и стабильность биологических макромолекул. М.: Мир, 1973, с. 320.

15. Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных жидкостях средах. М.: Химия, 1979.
16. Yasuda H. e. a. Macromol. Chem., 1969, B. 126, S. 177.
17. Ким С., Кардинал Дж., Висниевский С., Центнер Г. В кн.: Вода в полимерах/Под ред. Роулenda С. М.: Мир, 1984, с. 335.
18. Vacik J., Ulbrich K., Korecsek J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, v. 43, № 5, p. 1221.
19. Николаев Н. И., Филимонова А. М., Туницкий Н. И. Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1249.
20. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980, с. 231.
21. Yeager H. L., Kilping B. J. Phys. Chem., 1979, v. 33, p. 1839.
22. Takamatsu T., Hashiyana M., Eisenborg A. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 2199.
23. React. Polym., 1984, v. 2, № 1—2.
24. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
25. Kestling R. E. Synthetic Polymeric Membranes. N. Y.: McGraw-Hill, 1973.
26. Paul D. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 289.
27. Uragami T., Tamura M., Sugihara M. Angew. Makromol. Chem., 1978, B. 68, S. 213.
28. Rogers C. E., Ostler M. I. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1973, v. 14, № 1, p. 587.
29. Iijima T. J. Colloid. Interface Sci., 1978, v. 63, № 3, p. 421.
30. Копытова Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ легк. пром., 1976.
31. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
32. Иорданский А. Л., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 849.
33. Манк В. В., Куриленко О. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. Киев: Наукова думка, 1976, с. 19.
34. Савицкая Е. М., Ныс П. С. В кн.: Физическая химия растворов/Под ред. Самойлова О. Я. М.: Наука, 1972, с. 260.
35. Иорданский А. Л., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2248.
36. Иорданский А. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
37. Иорданский А. Л., Маркин В. С., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 801.
38. Kitagawa H., Sada E., Ando T. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 3817.
39. Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Ласи Р., Лоеб С. М.: Мир, 1976.
40. Crespo R. Anal. Roy. Soc. Espan. Fis. Quimica, 1975, Ser. B, v. 71, № 2, p. 238.
41. Iijima T., Obara T., Ikeda S. J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sect., 1971, v. 74, p. 1874.
42. Ilota S. K., Paterson R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 1510.
43. Kanno K., Iijima T. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 1970, v. 73, p. 1169.
44. Чегодаев Д. Д. Фторопласти. Л.: Госхимиздат, 1960.
45. Павлов И. Н. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1591.
46. Meyer C. T., Chamel A. IEEE Trans. Elec. Insul., 1980, v. 15, № 5, p. 389.
47. Штерензон А. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1969.
48. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П. В кн.: Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов, т. 3. М.: Мир, 1968, с. 130.
49. Alt B. Kunststoffe, 1972, B. 62, S. 809.
50. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 887.
51. Dolezel B. Plaste und Kautschuk, 1967, B. 14, S. 699.
52. Муроев В. А., Савин В. В., Стец А. А., Радаев А. И. Пластические массы, 1977, № 10, с. 18.
53. Гилинская Н. С., Рейтлингер С. А., Гали-Оглы Ф. А., Новиков А. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 215.
54. Бельев В. А., Ильина Э. Г., Корецкая Л. С. Защита металлов, 1979, т. 15, № 1, с. 105.
55. Boxall J., von Franhofer J. A. Paint. Manuf., 1977, v. 47, № 7, p. 29.
56. Муроев В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИХМ, 1970.
57. Мищенко С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИХМ, 1973.
58. Крейтус А. Э. В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Зинанте, 1975, вып. 5, с. 16.
59. Кричевский Г. Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. М.: Легкая промышленность, 1981.
60. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.

Институт химической физики
АН СССР, Москва