



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12506

Влияние структуры полимерной основы на набухаемость и селективность ионообменников

Анатолий Михайлович Долгонос

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
amdolgo@mail.ru

Аннотация. В работе получила дальнейшее развитие модель ионного обмена, опирающаяся на расширенные представления о взаимодействиях ионов, включающих в себя кулоновские, дипольные и водородные связи. Благодаря близости значений ионных радиусов в модели выводится каноническая форма уравнения для энергии связи. Уравнение содержит малый параметр, в который включены различия в размерах и гидрофильности ионов. Такие параметры представляют собой главные факторы, влияющие на величину константы ионного обмена. На базе модели, описывающей взаимодействие противоиона с ионитом, выводятся выражения для связи параметров селективности ионного обмена с явлением набухаемости полимерных ионитов. Показано, что вклад фактора гидратации в энергию ионного обмена определяется гидратным числом противоиона и коэффициентом набухания ионита. Рассмотрено влияние структурных характеристик сшитых полимеров на объем набухшего ионита и выведена закономерность, связывающая коэффициент набухания и долю сшивающего агента. Теоретический вывод подтвержден экспериментальными данными для полистирольных ионитов. Выведены уравнения для констант ионного обмена сильных ионитов.

Ключевые слова: ионный обмен; константа обмена; сорбционный потенциал; гидратация иона; набухание ионитов.

Благодарности: работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Для цитирования: Долгонос А.М. Влияние структуры полимерной основы на набухаемость и селективность ионообменников // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 662-671. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12506>

Original article

Influence of polymer structure on the swelling and selectivity of ion exchangers

Anatoly M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, amdolgo@mail.ru

Abstract. In the present work, the ion exchange model was further developed, based on expanded ideas about the interactions of ions, including Coulomb, dipole, and hydrogen bonds. Due to the closeness of the ionic radii, the model derives the canonical form of the equation for the binding energy. The equation contains a small parameter that includes differences in the size and hydrophilicity of the ions. Such parameters are the main factors influencing the value of the ion exchange constant. Based on the model describing the interaction of the counterion with the ion exchanger, expressions are derived to relate the selectivity parameters of ion exchange with the phenomenon of swelling of polymer ion exchangers. It is shown that the contribution of the hydration factor to the ion exchange energy is determined by the hydration number of the counterion and the swelling coefficient of the ion exchanger. The influence of the structural characteristics of cross-linked polymers on the volume of the swollen ion exchanger is considered and a pattern is derived linking the swelling



coefficient and the proportion of the cross-linking agent. The theoretical conclusion is confirmed by experimental data for the polystyrene ion exchangers. Equations for selectivity coefficients for the strong ion exchangers are derived.

Keywords: ion exchange; selectivity coefficient; sorption potential; ion hydration; swelling of ion exchangers.

Acknowledgments: The work was supported by state funding of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Dolgonosov A.M. Influence of polymer structure on the swelling and selectivity of ion exchangers. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(5): 662-671. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12506>

Введение

Уже в первых работах по исследованию свойств полимерных ионитов было отмечено, что им свойственно явление набухания – увеличение объема при попадании в водную среду. Набухание настолько явно связано с селективностью ионитов, что это явление ставилось во главу угла в ряде разработанных в 1950-1960-х годах термодинамических подходов, объединенных идеей Грегора о прямом влиянии осмотического давления на сорбцию гидратированных ионов, реализованной в его осмотической теории [1,2]. На принципе различной набухаемости ионитов и неионогенных полимеров в разных электролитах основан метод анализа растворов [3,4].

Трудности, возникающие при термодинамическом описании набухания полимеров, отражены в формулировке парадокса Шредера: в одинаковых термодинамических условиях жидкой среды и равновесного с ней насыщенного пара полимер имеет разный объем [5]. Парадокс Шредера говорит о неполноте термодинамического описания явления набухания полимеров [6-9]. Поэтому теории ионного обмена, основанные на термодинамике, включая теорию Грегора, не смогли обойтись без подгоночных параметров, что сильно снижает их ценность. Напротив, молекулярно-статистическая теория Эйзенмана и др., хотя и содержала эмпирические параметры, они имели четкий физический смысл [10,11]. Тем не менее, эмпирические соотношения, связывающие параметры полимеров с энергией

сорбции, носили характер частных закономерностей, действующих в ограниченной области параметров.

Таким образом, дальнейшее развитие теории ионного обмена нуждается в обоснованных физико-химических соотношениях, содержащих только фундаментальные характеристики, такие как: размеры, заряды, молекулярная структура ионов, состав и строение полимеров. Настоящая работа, посвященная исследованию зависимости селективности ионного обмена от степени набухания, которая, в свою очередь, определяется структурой полимерной матрицы ионообменника, делает новые шаги в достижении этой цели.

Теоретическая часть

Теоретический подход, развитый в статьях [12,13], исходит из асимптотического описания взаимодействия функциональной группы (ФГ) ионообменника с противоионом для случая разбавленных растворов. В общем случае энергия взаимодействия содержит 3 основных вклада – сил Кулона, Ван-дер-Ваальса и водородных связей (Н-связей):

$$U = U_C + \Delta W + \Delta H \quad (1)$$

Было показано, что прямое участие Н-связей в сорбции исключено. В противном случае ввиду дискретности процесса водородного связывания и слишком большого энергетического скачка от образования Н-связи сорбционный процесс имел бы ложные признаки: слишком большой энергетический эффект более, чем в 2-3 раза превышающий реальные значения, и отсутствие эквивалентности ионного обмена. Таким образом, третий член в выражении (1) в случае ионного обмена равен нулю ($\Delta H \equiv 0$).

Достаточно сильное косвенное влияние Н-связей на параметры ионного обмена имеет место при описании гидратной оболочки иона. Изменение ее энергии при сорбции обозначает второй член (ΔW). При наличии у иона гидратной оболочки этот вклад имеет положительное значение, так как гидратное число иона при переходе в фазу полимера уменьшается. Такое изменение гидратного числа иона обозначается как *гидратный дефект*, а сопутствующие ему разрушение и перегруппировка Н-связей в гидратной оболочке приводит к снижению энергетического эффекта сорбции. Участие Н-связей возможно также и в качестве фактора, усиливающего сорбцию, что наглядно проявляется в случае сорбции гидрофобного неионогенного сорбата, выталкиваемого силой поверхностного натяжения в менее плотную по Н-связям среду внутри полимерной фазы. Такой "гидрофобный" механизм, связанный с разрушением Н-связей при растворении гидрофобной молекулы, характеризуется отрицательным гидратным дефектом; им можно объяснить так называемую необменную сорбцию, не подчиняющуюся стехиометрии ионного обмена.

Таким образом, основной вклад в энергию ионообменной сорбции вносит кулоновское притяжение. Кулоновское взаимодействие противоиона с однозарядной ФГ в случае разбавленного раствора, когда взаимодействием ионов в растворе можно пренебречь, имеет вид:

$$U_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \times \frac{z}{r_R+r_I}, \quad (2)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая константа вакуума, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды (ДЭП); e – элементарный заряд; ze – заряд противоиона (по модулю); r_R – радиус ФГ с учетом гидратации; r_I – радиус противоиона. С помощью разложения в ряд Тейлора по малому параметру в выражении (2) удобно выделить постоянный член (стандартный потенциал)

$$U_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \times \frac{1}{r_R+a} \quad (3)$$

и малый параметр

$$\delta = \frac{r_I-a}{r_R+a}, \quad (4)$$

зависящий от малых различий в равновесных расстояниях. В модель введена пробная константа a , устанавливающая масштаб размеров противоионов, удовлетворяющая условию: $r_I - a \ll r_R + a$. Подстановка выражений (3) и (4) в формулу (2) приводит к факторизованному виду:

$$U_C = zU_0(1 - \delta).$$

Второй член в (1) представляет собой энергию дегидратации иона в процессе сорбции при пересечении межфазной границы. Эта величина приходится на z функциональных групп, поэтому вклад, приходящийся на одну ФГ, равен:

$$\Delta W = \frac{a_w}{z} n, \quad (5)$$

где a_w – энергия взаимодействия иона с молекулой воды первого гидратного слоя; n – так называемый «гидратный дефект» – число молекул первого гидратного слоя, по энергии эквивалентное воде, теряемой гидратной оболочкой при сорбции иона. Относительный вклад дипольных взаимодействий в энергию сорбции иона оценивается как малая величина

$$\frac{\Delta W}{|U_C|} \approx \frac{\mu_w n}{zed_w} = A \frac{n}{z} \ll 1 \quad (6)$$

где $\mu_w = 1.85$ Д – дипольный момент молекулы воды, $d_w = 2.7 \text{ \AA}$ – ее эффективный диаметр, $A = \frac{\mu_w}{ed_w} = 0.142$.

В русле приведенных выше преобразований нами было предложено математически удобное линейное приближение – так называемая *каноническая форма энергии*, куда входит заряд противоиона z , стандартный потенциал ионита U_0 и малый параметр δ , зависящий от размеров ионов и эффектов гидратации [12]:

$$U = zU_0(1 - \delta) \quad (7)$$

Здесь малый параметр дополнительно к (4) включает в себя параметр гидратации (6):

$$\delta = \frac{r_I-a}{r_R+a} + A \frac{n}{z}, \quad (8)$$

Учитывая характер гидратного дефекта, подробно обсуждаемый ниже, заметим, что надлежащим выбором пробной константы a практически всегда можно добиться условия $\delta \ll 1$. Хорошей оценкой является $a = \frac{d_w}{2}$.

Рассматривая ионы атомных размеров ($\sim 1 \text{ \AA}$), следует принимать в расчет непостоянство локальной ДЭП. Дискретность жидкой среды обуславливает усреднение энергии взаимодействия молекулы среды с ионом на отрезке, равном толщине монослоя. В случае водных растворов некоторые оценки используют дискретную зависимость, характерную для кристаллических систем, содержащую одно промежуточное значение между 1 и $\epsilon_b = 81$ – в интервале 2-5 [14]. Однако в аморфной среде распределение межмолекулярных расстояний непрерывно и такие оценки неточны. В ряде работ рассматриваются приближения, приводящие к непрерывной зависимости, однако в силу эмпирического характера они не являются достаточно универсальными [15-18]. В работе [19] выведено неэмпирическое выражение для зависимости ДЭП от расстояния:

$$\epsilon = \epsilon_b^{1-(r_0/r)^2}, r \geq r_0, \quad (9)$$

где $r_0 = d/2$ – радиус молекулы жидкости, r – половина равновесного расстояния между ионами. Для отношения $r/r_0 = 2$, характерного для пары простых ионов, разделенных одной молекулой воды, получим $\epsilon = 27$.

Селективность ионного обмена. Константа обмена – главная характеристика равновесия ионного обмена. Согласно Никольскому константа обмена записывается для реакции обмена ионов на одной ФГ. В такой записи стехиометрические коэффициенты уравнения реакции обратны зарядам обменивающихся противоионов.

Подстановка формул (7, 8) в термодинамическое соотношение для константы обмена «вытесняемого» иона «1» на «вытесняющий» ион «2» дает:

$$\ln K_{12} = -\frac{\Delta U_{12}}{RT} \approx \approx \frac{A|U_0|}{RT} \left[\frac{|U_0|}{B} (r_1 - r_2) + \left(\frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right], \quad (10)$$

где константа $B = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} = 37.3 \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}$ (подставлено $A = 0.142$, $\epsilon = 27$). Выражая прирост энергии в процессе сорбции – десорбции через разность малых параметров канонической формы, мы избавляемся от пробной величины, введенной в (4).

Получили, что константа обмена явным образом связана с разностью удельных гидратных дефектов, $x = \frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2}$ (гидратный фактор), и разностью ионных радиусов противоионов, $y = r_2 - r_1$ (кулоновский фактор).

В случае противоположных по знаку факторов возможна инверсия селективности. Уравнение линии инверсии селективности следует из условия равенства нулю правой части выражения (10):

$$y = \frac{B}{|U_0|} x \quad (11)$$

В [12] были найдены стандартные потенциалы для ионитов, содержащих сульфогруппы (СГ): $|U_0| = 7.6 \text{ кДж/моль}$ – и четвертичные аммониевые основания (ЧАО): 5.4 кДж/моль . Иониты с такими группами называют «сильными», отмечая их способность быть хорошо диссоциирующими кислотами (катионит в Н-форме) и основаниями (анионит в ОН-форме). Это свойство обеспечивается относительно небольшими стандартными потенциалами. Соответственно, термин «слабый ионит» подразумевает ионит с большим стандартным потенциалом (порядка 20 кДж/моль) и связанной с этим слабой диссоциацией кислотных и основных групп.

В полном соответствии с практическим опытом из уравнения (10) следует, что при росте потенциала $|U_0|$ в ряду «ЧАО – СГ – слабые иониты» влияние фактора гидратации (x) на селективность ионного обмена уменьшается, а влияние

размера противоиона (γ) растет. Обычным условиям применения ионообменников отвечает область между линиями инверсии слабых и сильных ионитов, где ряды селективности у сильных ионитов определяются эффектами гидратации, а у слабых ионитов – ионными радиусами, вследствие чего эти ряды противоположны. При усилении фактора гидратации (например, в случае повышения степени сшивки полимерной основы ионита) ряд селективности меняется в направлении роста сродства к гидрофобным ионам: лиотропный ряд селективности сильных ионитов раздвигается (селективность растет), а обратный ряд у слабых ионитов сжимается, переходя через точки обращения селективности.

Если принять, что потенциал ионита задан типом ФГ, а ионные радиусы – это фундаментальные константы, то согласно (10) единственным параметром, управляющим селективностью является гидратный дефект.

Связь гидратного дефекта с набухаемостью. Объем тела полимера равен его объему в глобулярном состоянии – состоянии ненабухшего полимера. Нити полимера не содержат воды, поэтому объемы полимера (V_{sw} , V_s) в набухшем и ненабухшем состояниях различаются на объем включенной воды (V_w): $V_{sw} = V_s + V_w$. Коэффициент набухания определяется формулой: $\zeta = \frac{V_{sw}}{V_s}$. С помощью этого параметра можно связать объем полимера и объем включенной воды: $V_w = V_{sw}(1 - \zeta^{-1})$. Рассматривая тождество для массы воды: $c_{w,s}V_{sw} = c_{w,l}V_w$, где $c_{w,s}$ и $c_{w,l}$ – концентрации воды в твердой и жидкой фазах, получим

$$c_{w,l} - c_{w,s} = c_{w,l}\zeta^{-1} \quad (12)$$

Аналогично закону Нернста в теории экстракции заметим, что наполнение гидратной оболочки иона пропорционально концентрации окружающей воды. Сделаем в (12) соответствующую подстановку,

получим связь гидратного дефекта с гидратным числом иона в жидкой фазе n^0 и коэффициентом набухания полимера:

$$n = n^0 \frac{c_{w,l} - c_{w,s}}{c_{w,l}} = \frac{n^0}{\zeta}, \quad (13)$$

Простой смысл выведенного соотношения в том, что *доля гидратной воды, теряемая ионом в фазе полимера, равна доле воды, вытесняемой полимером*. Стоит пояснить, что доля воды, вытесняемой полимером, равна отношению объема безводного полимера, к его объему в набухшем состоянии. Обратная величина равна коэффициенту набухания.

Гидратное число иона является предметом многих экспериментальных и теоретических исследований и имеет противоречивый характер [20-24]. В этой связи в работе [13] была предложена неэмпирическая модель, учитывающая особенности описания электростатики на молекулярном масштабе и описывающая конфигурацию молекул первого гидратного слоя в зависимости от способности иона создавать водородные связи. Модель определяет гидратное число как функцию природы, размера и заряда иона. Для конкретных примеров определения ионообменной селективности в этой работе будут использованы результаты расчета по указанной модели: для ионов водорода гидратное число в фазе разбавленного раствора равно 8.3, а для гидроксил-ионов – 3.8.

Далее исследуется другой параметр формулы (13) – коэффициент набухания, его связь с долей сшивающего агента полимерного ионита.

Связь набухаемости со структурой полимера. Вода является хорошим растворителем для ионитов, и их набухаемость зависит прежде всего от их гидрофильности. Другой, менее сильный эффект связан с ионной формой ионообменника – с тем, что сорбированные противоионы по разному экранируют силу взаимного отталкивания функциональных групп. Чем

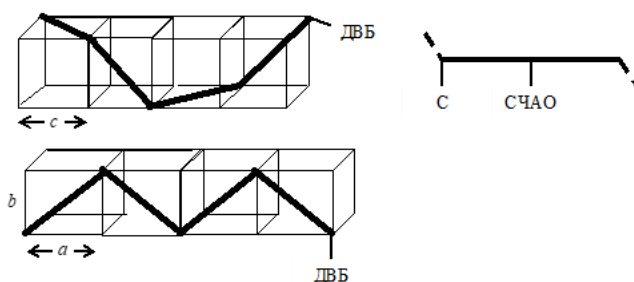


Рис. 1. Модели звена и периодов высокоосновного анионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола с содержанием сшивающего агента $X=8.2\%$. Показаны: звено полимера (справа), апланарная гош-конформация (наверху) и планарная транс-конформация (внизу) периода полимера, содержащего 4 звена и оканчивающегося молекулой ДВБ

Fig. 1. Models of the link and periods of a highly basic anionite based on a styrene and divinylbenzene copolymer with a crosslinking agent content of $X=8.2\%$. Presented are: a polymer link (right), an aplanar gauche conformation (top), and a planar transconformation (bottom) of a polymer period containing 4 links and ending in a DVB molecule

сильнее при тепловом движении отклонение центра экранирующего заряда от линии, связывающей центры соседних функциональных групп, тем сильнее их отталкивание. В большинстве случаев размеры и массы ионов таковы, что обмен одинаково гидрофильных противоионов слабо влияет на экранирование. Считается, что минимальным экранирующим эффектом в случае сильных ионов обладают ионы водорода и гидроксиды.

Рассмотрим не связанный с молекулярной динамикой идеальный случай максимального набухания полимера, определяемого только его структурой.

Структура высокоосновного анионита – сополимера стирола (С) и дивинилбензола (ДВБ), модифицированного группами четвертичного аммониевого основания (ЧАО), содержит равное число молекул стирола с прикрепленной группой ЧАО и без нее [25]. Под периодом полимера понимается минимальный его фрагмент, состав которого в массовых долях соответствует составу полимера. Рассматривается случай, когда один период сополимера содержит 7 молекул стирола и молекулу ДВБ, связывающую две цепи. Отношение половины молекулярной массы ДВБ к сумме этой величины и массы 7 молекул стирола равно

$65/793=0.082$. На рис. 1 изображены: отдельное звено, состоящее из молекул стирола и стирола с группой ЧАО (справа) и варианты фрагментов сополимера с сшивкой 8.2% ДВБ, равных периоду структуры, для ненабухшего состояния (верхний рисунок) и набухшего состояния (нижний рисунок).

Возможны два варианта пространственного строения фрагмента, образующего период полимера – в виде транс- и гош-конформации. Для размеров сетки, в которой укладывается транс-конформация, справедливо отношение $a/b = \sqrt{2}$. Показанная на верхнем рисунке решетка для построения на ее диагоналях цепи в гош-конформации не является регулярной из-за отличия углов между диагоналями граней в кубической решетке (120°) от тетраэдрических углов в местах соединения звеньев (108°); в ее деформированных ячейках сохранена лишь длина диагоналей, соответствующих звеньям цепи. Область длин ребер этой решетки выражается известным неравенством для средних величин $\langle c \rangle \leq \sqrt{(a^2 + b^2)/2} = 1.22b$; равенство имело бы место для регулярной кубической решетки. Отсюда следует, что отношение периодов для транс- и гош-конформаций $a/\langle c \rangle > 1.16$. Как было показано в [26], трехмерную

сетку полимера можно разместить в кубической решетке по непересекающимся диагоналям граней, длина которых равна периоду полимера. Эта возможность регулярной укладки приводит к выводу о том, что микроструктура полимера в процессе набухания сохраняет геометрическое подобие. В этой связи можно утверждать, что максимальное отношение объемов набухшего и ненабухшего полимера со сшивкой 8.2% равно кубу отношения длин рассматриваемых периодов, $\zeta > 1.16^3 \approx 1.6$.

Для поиска закономерности, связывающей коэффициент набухания с долей сшивающего агента, рассмотрим аналогию для структуры полимера в виде графа, вершины которого соответствуют нитям полимера ненулевой толщины, а ребра – точкам взаимного касания нитей. При случайном расположении достаточно длинных нитей, когда среднее расстояние между соседними нитями намного меньше их длины, любая из них с большой вероятностью пересечется с каждой из остальных нитей. В рамках рассматриваемой аналогии строение достаточно плотного полимера соответствует полному графу, в котором любая пара вершин связана ребром. Число ребер полного графа равно полуквадрату числа вершин. Пользуясь этой аналогией, получим, что число пересечений нитей полимера пропорционально квадрату их числа. Переходя к удельным величинам, найдем, что плотность контактов нитей пропорциональна квадрату плотности полимера. В набухшем полимере основная часть пересечений обусловлена сшивкой, так как в хорошем растворителе полимер стремится занять как можно больший объем (число случайных пересечений стремится к нулю) и только сшивка препятствует этому. Поэтому квадрат плотности набухшего полимера пропорционален доле сшивающего агента. Заметим, что, согласно определению, коэффициент набухания ζ обратно пропорционален

плотности набухшего полимера. В итоге получаем связь:

$$\zeta = \frac{k}{\sqrt{X}}, \quad (14)$$

где X – доля сшивающего агента (в %); коэффициент k определяется из структуры полимера. В соответствии с рассмотренным примером высокоосновного анионита: $k > 1.6\sqrt{8.2} \approx 4.6$. Эта величина соответствует полному переходу от сжатой (гош-) к распрямленной (транс-) конформации цепей макромолекулы.

Формула (14) должна удовлетворять граничному условию, связанному с отсутствием набухания при максимально возможной сшивке ($\zeta = 1$ при $X = X_{max}$), согласно которому

$$k = \sqrt{X_{max}}. \quad (15)$$

Предельная сшивка при сохранении емкости ионита реализуется в том варианте структуры, когда молекулы ДВБ прикрепляются вместо молекул стирола. Такая структура блокирует возможность изменения конформации макромолекулы, т.е. соответствует ненабухающему сополимеру. В рассмотренном примере высокоосновного анионита с сшивкой 8.2% на период приходится 3 молекулы стирола. Исходя из этой структуры, замена С на ДВБ даст предельно сшитый анионит, у которого содержание ДВБ $X_{max} = 8.2\% \times 4 = 32.8\%$, и из (15) получим значение коэффициента $k = 5.7$.

В литературе изучалась экспериментальная зависимость набухаемости от степени сшивки [27]. Точки на графике, показанном на рис. 2, отражают совместную зависимость для разнополярных полистирольных ионитов с «одинаковой химией»: сульфокатионита в форме ионов тетраметиламмония и анионита с группами четвертичного аммониевого основания в форме ионов метилсульфоната. Линия построена по уравнению (14) с коэффициентом 5.3. Эмпирическое значение коэффициента несколько отличается от теоретического (5.7) ввиду того, что указанные формы ионитов не дают максимального набухания полимера. Как

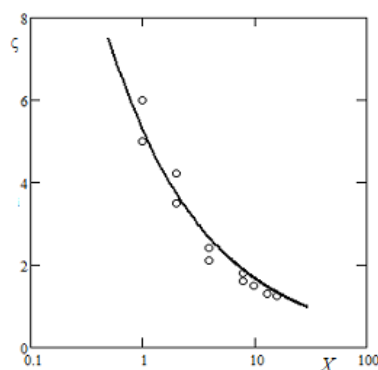


Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания от доли сшивающего агента (%). Точки – экспериментальные данные статьи [27]. Линия – график уравнения (14) с коэффициентом 5.3.
 Fig. 2. Dependence of the swelling coefficient on the proportion of the crosslinking agent (%). Points – experimental data from [27]. Line – graph of equation (14) with the coefficient 5.3.

было сказано выше, на практике максимальная набухаемость соответствует водородной форме сильнокислотного катионита и гидроксильной форме высокоосновного анионита. Для этих случаев значение коэффициента попадает в интервал 5.5 ± 0.2 .

Таким образом, выведенная зависимость (14) позволяет найти коэффициент максимального набухания ионита по его молекулярной структуре.

Обсуждение результатов

Подстановка формул (14) и (13) в уравнение (10) выражает гидратный фактор через фундаментальные свойства – гидратное число противоиона и структурные параметры ионита:

$$\ln K_{12} \approx \frac{A|U_0|}{RT} \left[\frac{|U_0|}{B} (r_1 - r_2) + \frac{\sqrt{X}}{k} \left(\frac{n_1^0}{z_1} - \frac{n_2^0}{z_2} \right) \right], \quad (16)$$

Уравнение (16) содержит информацию о трех взаимодействующих объектах: растворитель задается коэффициентами A и B , ионит – потенциалом ФГ и структурой основы (через параметры k и X), противоион – ионным радиусом, зарядом и сольватным числом. Если растворитель – вода, а основа ионита – сополимер СДВБ, то:

– для высокоосновного анионита в гидроксильной форме в уравнение (16) нужно подставить параметры: $A = 0.142$, $B = 37.3 \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}$, $k = 5.5$, $|U_0| = 5.4 \text{ кДж/моль}$, $r_1 = 1.40 \text{ \AA}$, $n_1^0 = 3.8$, $z_1 = 1$:

$$\ln K_{12} \approx \frac{0.767}{RT} \left[0.145(1.40 - r_2) + \frac{\sqrt{X}}{5.5} \left(3.8 - \frac{n_2^0}{z_2} \right) \right]; \quad (17)$$

– для сильнокислотного катионита в водородной форме в уравнение (16) нужно подставить параметры: $A = 0.142$, $B = 37.3 \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}$, $k = 5.5$, $|U_0| = 7.6 \text{ кДж/моль}$, $r_1 = 0.37 \text{ \AA}$, $n_1^0 = 8.3$, $z_1 = 1$:

$$\ln K_{12} \approx \frac{0.767}{RT} \left[0.204(0.37 - r_2) + \frac{\sqrt{X}}{5.5} \left(8.3 - \frac{n_2^0}{z_2} \right) \right] \quad (18)$$

Расчет по формуле (18) для $X = 8\%$, данный в статье [13], показал хорошую сходимость с экспериментом по ионной хроматографии щелочных катионов.

Следует иметь в виду, что полученные формулы не учитывают зависимость константы обмена от минерализации раствора и имеют смысл только для систем с разбавленными растворами. Влияние концентрации компонентов раствора на константу ионного обмена определяет, прежде всего, вид уравнения (2), где опущен член взаимодействия ионов в растворе.

Заключение

Разработанная модель выражает селективность ионного обмена через сумму электростатических и сольватационных эффектов. Найдены факторы, влияющие на величину константы обмена. Пока-

зано, что при заданном типе ионита единственным параметром, управляющим селективностью является гидратный дефект. В результате проведенного теоретического исследования найдена связь гидратного дефекта с гидратным числом иона в водном растворе и степенью набухания ионита, что кратко формулируется в виде правила: доля гидратной воды, теряемая ионом в фазе полимера, равна доле воды, вытесняемой полимером. Аналогия статистической модели полимера в виде математического графа позволила найти зависимость набухания от степени сшивки полимера, которая имеет характер простой теоретической закономерности, подтвержденной экспериментально.

Список литературы/References

1. Gregor H.P., Bregman J.I. Studies on ion-exchange resins. IV. Selectivity coefficients of various cation exchangers towards univalent cations. *J. Colloid Sci.*, 1951; 6: 323-347.
2. Marinsky J.A. Interpretation of Ion-Exchange Phenomena. In: *Ion Exchange: A Series of Advances* / Ed. by Marinsky J.A. NY: Buffalo, 1966; 1: 423 p. Ch.1.
3. Freeman D.H., Seatchard G. Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 1965; 69(1): 70-74.
4. Babayan I. I., Tokmachev M. G., Ivanov A. V., Ferapontov N. B. Using Crosslinked Polyvinyl Alcohol Granules for the Determination of the Composition of Mixed Electrolyte Solutions. *J. Anal. Chem.*, 2019; 74(8): 834-838.
5. Schroeder P.V. Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. *Z. Phys. Chem.*, 1903; 45U(1): 75-117.
6. Davankov V.A., Pastukhov A.V. Paradoxes of thermodynamics of swelling equilibria of polymers in liquids and vapors. *J. Phys. Chem. B*, 2011; 115: 15188-15195.

Подстановка полученных зависимостей в уравнение для константы обмена показала, что селективность ионного обмена может быть выражена через фундаментальные параметры растворителя, ионита и обменивающихся противоионов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

7. Roldughin V.I., Karpenko-Jereb L.V., On the Schroeder paradox for nonionogenic polymers. *Colloid Journal*, 2017; 79(4): 532-539.
8. Kudukhova I.G., Rudakov O.B., Rudakova L.V., Ferapontov N.B. Kinetika nabukhaniya granul monogennykh i neionogennykh polimernykh materialov v vodno-spirovnykh rastvorakh. *Sorbtsionnye i khromatogr. protsessy*, 2010; 10(4): 589-594. (In Russ.)
9. Freger V. Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion, *J. Phys. Chem. B*, 2009; 113: 24-36.
10. Eisenman G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophys. J., Suppl.*, 1962; 2(2): 259-323.
11. Reihenberg D., Selectivity of Ion Exchange, In: *Ion Exchange: A Series of Advances* / Ed. by Marinsky J.A. NY: Buffalo, 1966; 1: 423 p. Ch.2.
12. Dolgonosov A.M. Problems of the theory of ion exchange I: Describing forces of ion exchange in classical systems. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2022; 96(10): 2252-2258.
13. Dolgonosov A.M. Problems of the theory of ion exchange II: Selectivity of ion exchangers. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2022; 96(11): 2515-2522.



14. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions, Butterworths Sci. Publ., London, 1959; 559 p.
15. Warshel A., Levitt M. Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of Molecular Biology*, 1976; 103: 227-249.
16. Mehler E. L., Eichele G. Electrostatic effects in water accessible regions of proteins. *Biochemistry*, 1984; 23: 3887-3891.
17. Hingerty B. E., Ritchie R. H., Ferrell T. L. Dielectric effects in biopolymers: The theory of ionic saturation revisited. *Biopolymers*, 1985; 24: 427-439.
18. Mallik B., Masunov A., Lazaridis Th. Distance and exposure dependent effective dielectric function. *J. Comp. Chem.*, 2002; 23: 1090-1099.
19. Dolgonosov A.M. Expression for effective dielectric permittivity of polar liquid at molecular scale. *Theor. Chem. Accounts*, 2022; 141: Art. 47.
20. Marcus Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophys. Chem.*, 1994; 51: 111-127.
21. Y. Marcus. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chem. Rev.*, 2009; 109: 1346-1370.
22. H. Chen, E. Ruckenstein. Hydration ions: from individual ions to ion pairs to ion clusters. *J Phys Chem B*, 2015; 119: 12671-12676.
23. Ch. Liu, F. Min, L. Liu, J. Chen, Hydration properties of alkali and alkaline earth metal ions in aqueous solution: A molecular dynamics study, *Chem. Phys. Let.*, 2019; 727: 31-37.
24. Soldatov V.S., Kosandrovich E.G., Bezyazychnaya T.V. State of the lithium ions in the sulfostyrene cation exchanger according to ab initio quantum chemical calculations. *React. Funct. Polym.*, 2018; 131: 219-229.
25. Helfferich F. Ion Exchange. NY: McGraw-Hill, 1962; 624 p.
26. Dolgonosov A. M., Khamizov R. Kh., Kolotilina N. K. Nano ion exchangers as modifiers of chromatographic phases and sources of analytical signal. *J. Anal. Chem.*, 2019; 74(4): 382-392.
27. Freeman D.H. Study of Ion-Exchange System Using Microscopy. In: Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by Marinsky J.A. NY: Buffalo, 1966; 1: 423 p. Ch.6.

Информация об авторах / Information about the authors

А.М. Долгоносов – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

Статья поступила в редакцию 02.07.2024; одобрена после рецензирования 20.08.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 02.07.2024; approved after reviewing 20.08.2024; accepted for publication 04.09.2024.