

ΚΑΛΛΙΟΠΗΣ ΚΟΥΖΕΛΗ
ΧΗΜΙΚΟΥ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΦΗΣΕΩΣ
ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ ΙΟΝΤΩΝ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ
ΧΛΩΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΙΩΝ ΝΕΡΟΥ ΣΕ
MEMBRANES ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΣΑΝ
ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ
ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΟΥΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΘΗΝΑ 1983

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του ΚΠΕ "Δημόκριτος" με υποτροφία της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενεργείας.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον Δρα Ι. Πετρόπουλο, κάτω από την άμεση και συνεχή επίβλεψη του οποίου έγινε η εργασία αυτή.

Εισηγητής καθηγητής ήταν ο κ. Θ. Γιαννακόπουλος, ο οποίος είχε και τη γενική επίβλεψη του θέματος. Συνεισηγητές ήταν καθηγητής κ. Α. Φαβρικάνος και ο λέκτορας κ. Κ. Βύρας.

Όλους τους παραπάνω θάθελα πραγματικά να ευχαριστήσω.

Ακόμα θάθελα να ευχαριστήσω τους διευθυντές των εργαστηρίων Ραδιοϊσοτόπων και Βιοχημείας του ΚΠΕ "Δημόκριτος", που μου παραχώρησαν τα όργανα για τις μετρήσεις των ραδιενεργών δειγμάτων, την κ. Σ. Σασάλου για την προθυμία της για την παροχή εργαστηριακής βοήθειας και τη σχεδίαση των σχημάτων, τον κ. Δ. Σκορδίλη για τεχνική βοήθεια στην αρχή της διατριβής, το Θανάση Ιωαννίδη για εύστοχες υποδείξεις καθώς επίσης το προσωπικό του Μηχανουργείου και του εκτυπωτικού τμήματος του Κ.Π.Ε. "Δημόκριτος", και τέλος όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας, για τον τρόπο, που ο καθένας με βοήθησε.

Καλλιόπη Π. Κουζέλη

Χαλάνδρι, Δεκέμβρης 1983

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίδα
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
I. Υπόστρωμα	2
1. Λεπτή υφή της κυτταρίνης	2
2. Λίγα λόγια για την παρασκευή φύλλων κυτταρίνης	4
3. Ιοντοανταλλακτικός χαρακτήρας της κυτταρίνης	5
4. Βαφή κυτταρίνης με χρώματα αντιδράσεως	6
II. Ρόφηση ηλεκτρολυτών σε διογκωμένα πολυμερή	8
1. Ορισμός του συντελεστή κατανομής	8
2. Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου	9
3. Πειραματική διερεύνηση της ισορροπίας ροφήσεως	13
4. Μαρτυρίες από τη βιβλιογραφία αναφερόμενες στην ισχύ του προτύπου του ισοδυναμικού όγκου	16
5. Πρότυπο ισοδυναμικής επιφάνειας	18
6. Πρότυπο του Glueckauf	23
III. Διάχυση	25
1α. Ορισμοί	25
1β. Μετρήσεις του συντελεστή διαχύσεως	28
1γ. Συντελεστές αυτοδιαχύσεως	30
2. Διάχυση ιόντων σε πολυμερή	30
IV. Διάχυση και εξώδης ροή διαλύτη σε διογκωμένα πολυμερή	42
ΕΠΙΔΙΩΞΕΙΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΥΤΗΣ	46

	Σελίδα
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	48
I. Υπόστρωμα	48
1. Μεμβράνες που μελετήθηκαν	48
2. Βαφή μεμβρανών	50
II. Μετρήσεις των συντελεστών κατανομής	54
III. Μετρήσεις των διαπερατοτήτων	56
1. Διορθώσεις για τις ακίνητες οριακές στοιβάδες	
IV. Μετρήσεις υδραυλικής διαπερατότητας	61
Γ. ΣΧΟΛΙΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
I. Δεδομένα ροφήσεως ιόντων	63
1. Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου	68
2. Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου με την παραδοχή για μερική σύνδεση των κατιόντων για τις ιοντογόνες ομάδες	71
3. Υπόδειγμα μεταβλητού όγκου Donnan	79
4. Πρότυπο ισοδυναμικής επιφάνειας	83
5. Αντιμετώπιση των δεδομένων ροφήσεως σύμφωνα με το πρότυπο του Glueckauf	85
II. Δεδομένα διαπερατοτήτων	94
1. Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου	100
2. Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου με την παραδοχή για μερική σύνδεση των κατιόντων με τις ιοντογόνες ομάδες	103
3. Υπόδειγμα μεταβλητού όγκου Donnan	105
III. Αυτοδιάχυση νερού μέσα από μεμβράνες κυτταρίνης και υδραυλικές αγωγιμότητες αυτών	108
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118

ΕΠΙΔΙΩΞΕΙΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΥΤΗΣ

Αρχικά επιδιώχθηκε σύγκριση της συμπεριφοράς ως προς τη ρόφηση και τη διάχυση ιόντων, μεμβρανών αναγεννημένης κυτταρίνης βαμμένων με το δισουλφονικό χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA, που συνδέεται με το υπόστρωμα με χημικό δεσμό, μ' αυτήν μεμβρανών κυτταρίνης βαμμένων με το τετρασουλφονικό ουσιαστικό χρώμα Chlorosol Sky Blue, που είχε μελετηθεί προηγουμένα· ερευνήθηκε δηλ. η επίδραση του είδους και του φορτίου του χρώματος στη ρόφηση και στη διάχυση.

Το χρώμα αντιδράσεως που χρησιμοποιήθηκε εξάλλου επέτρεψε τη μελέτη των φαινομένων ροφήσεως και διαχύσεως ιόντων σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος και σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά άλλων ερευνητών που μελέτησαν ανάλογα συστήματα σε παρόμοιες συνθήκες.

Ερευνήθηκε επίσης η επίδραση της δομής της μεμβράνης στην παρατηρούμενη συμπεριφορά ως προς τη ρόφηση και τη διάχυση ιόντων με τη μελέτη, εκτός των μεμβρανών εμπορίου, που παρασκευάζονται με μηχανική εξώθηση διαλύματος βισκόζης στο λουτρό αναγεννήσεως, και μεμβρανών προερχομένων από υδρόλυση φύλλων οξικής κυτταρίνης που είχαν παρασκευασθεί με εξάτμιση πάνω σε γυαλί διαλυμάτων σκόνης οξικής κυτταρίνης σε ακετόνη.

Ακολούθησε θεώρηση των δεδομένων ροφήσεως και διαχύσεως ιόντων μέσα από το πρίσμα διαφόρων θεωρητικών υποδειγμάτων· σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε κάποια εκτίμηση των διαστάσεων των πόρων στο πολυμερές, επιχειρήθηκε δε με κάποιο ποιοτικό απλούστατο πρότυπο η ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων διαχύσεως.

Επίσης μελετήθηκαν η ροή όγκου νερού κάτω από βαθμίδα υδροστατικής πιέσεως και η αυτοδιάχυση του νερού σε μεμβράνες κυτταρίνης σαν συνάρτηση της περιεκτικότητάς τους σε νερό. Από συνδυασμό των δεδομένων υδραυλικής ροής και

αυτοδιαχύσεως εκτιμήθηκαν και πάλι οι διαστάσεις των πόρων του πολυμερούς και συγκρίθηκαν με αυτές που προκύπτουν με άλλους τρόπους.

Τα δεδομένα ροφήσεως και διαχύσεως ιόντων καθώς και διελεύσεως νερού σε κυτταρίνη θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν σε σημαντικά τεχνολογικά πεδία όπως στον τεχνητό νεφρό κ.α.
(βλ. Α13)

I. Δεδομένα ροφήσεως ιόντων

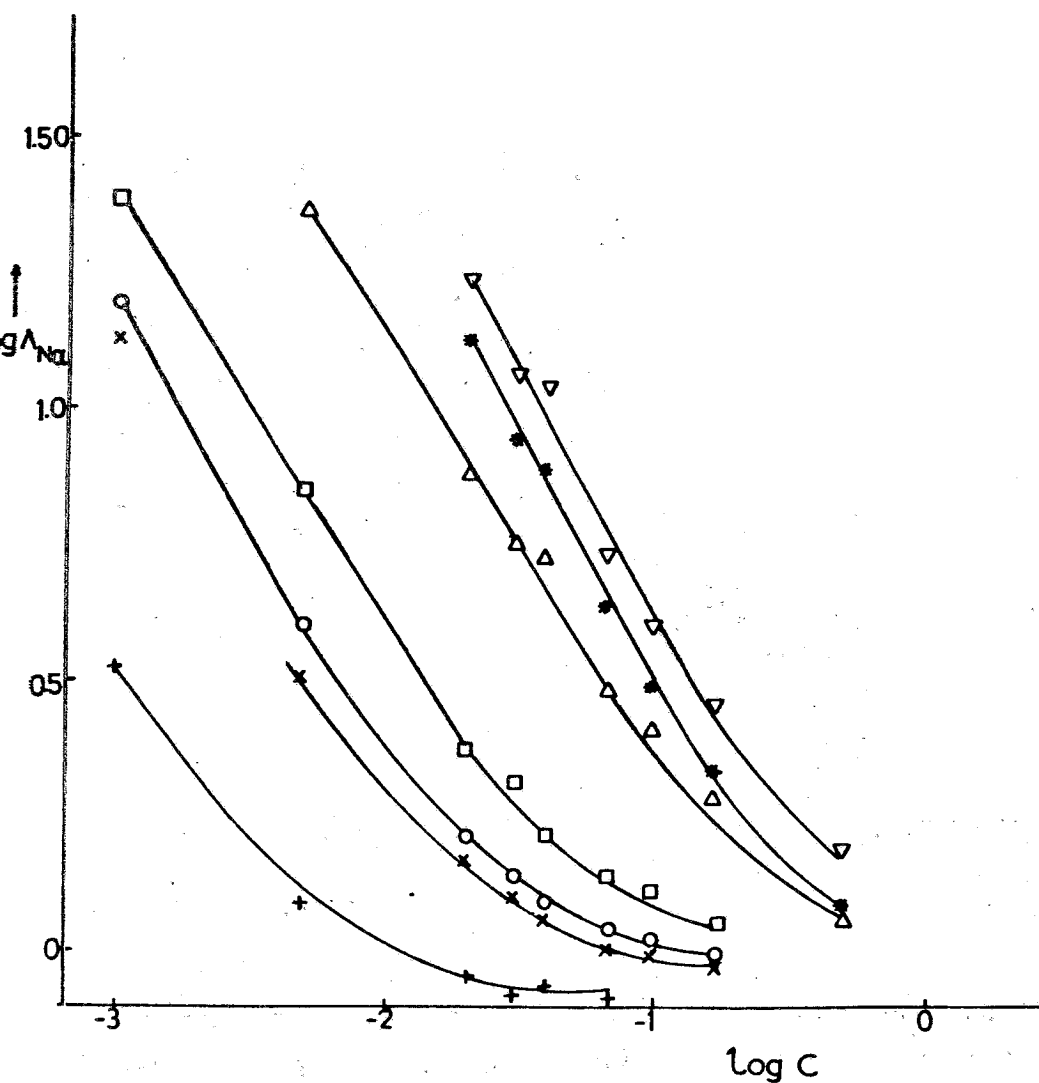
Οι συντελεστές κατανομής των ιόντων Na^+ αυξάνονται με την αραιώση του ηλεκτρολύτη και με την περιεκτικότητα των μεμβρανών σε χρώμα (όπως φαίνεται από τους πίνακες 1 και 3 και από το σχήμα 8), σε πολύ μεγάλες δε αραιώσεις ηλεκτρολύτη και συγκεντρώσεως χρώματος δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή κατανομής των ιόντων Na^+ . Οι συντελεστές κατανομής των ιόντων Cl^- μειώνονται αυξανόμενης της αραιώσεως και της περιεκτικότητας των μεμβρανών σε χρώμα, όπως δείχνουν οι πίνακες 1 και 3 και το σχήμα 9. Η συμπεριφορά αυτή των αντισταθμιστικών και των συσθενών ιόντων έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε ανάλογα συστήματα από διάφορους ερευνητές όπως οι Farrar και Neale²⁷, οι McGregor²⁹ και Ezzudin, οι Τσιμπούκης και Πετρόπουλος^{37, I} κ.α.

Η γνωστή συμπεριφορά του γινόμενου K_{NaCl} των συντελεστών κατανομής των ιόντων Na^+ και Cl^- , με τη μεταβολή της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε, όπως φαίνεται από το σχήμα 10, και στο σύστημα κυτταρίνη βαμμένη με το χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA - διάλυμα NaCl . Σε υψηλές αραιώσεις ή/και υψηλές περιεκτικότητες των μεμβρανών σε χρώμα εμφανίζονται θετικές αποκλίσεις από την απλή θεωρία Donnan, που όπως προαναφέρθηκε προλέγει $\Lambda_{\text{Na}} \times \Lambda_{\text{Cl}} \approx 1$, που γίνονται σημαντικότερες όταν μειώνεται η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ή/και αυξάνεται η συγκέντρωση χρώματος στη μεμβράνη. Στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη παρατηρούνται πολύ μικρές αποκλίσεις από την απλή θεωρία Donnan σε σχέση μ'αυτές, που εμφανίζονται στις υψηλές αραιώσεις.

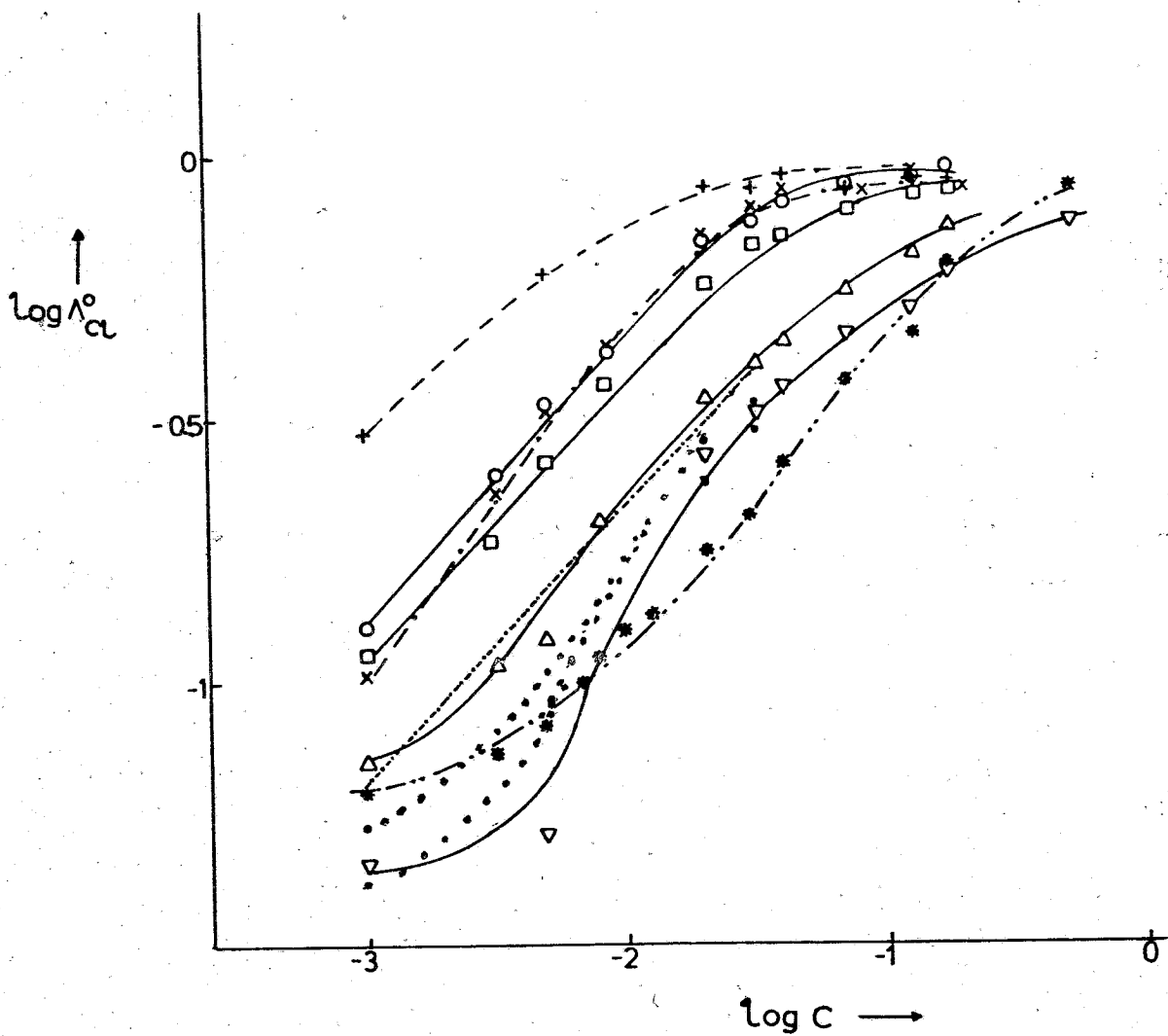
Η συμπεριφορά των μεμβρανών της μερίδας B1 (άβαφες μεμβράνες, που προέρχονται από υδρόλυση φύλλων οξικής κυτταρίνης) μοιάζει σημαντικά μ'αυτήν που οι Τσιμπούκης και Πετρόπουλος^{37, I} παρατήρησαν σε όξινα διαλύματα σε μεμβράνες A1

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

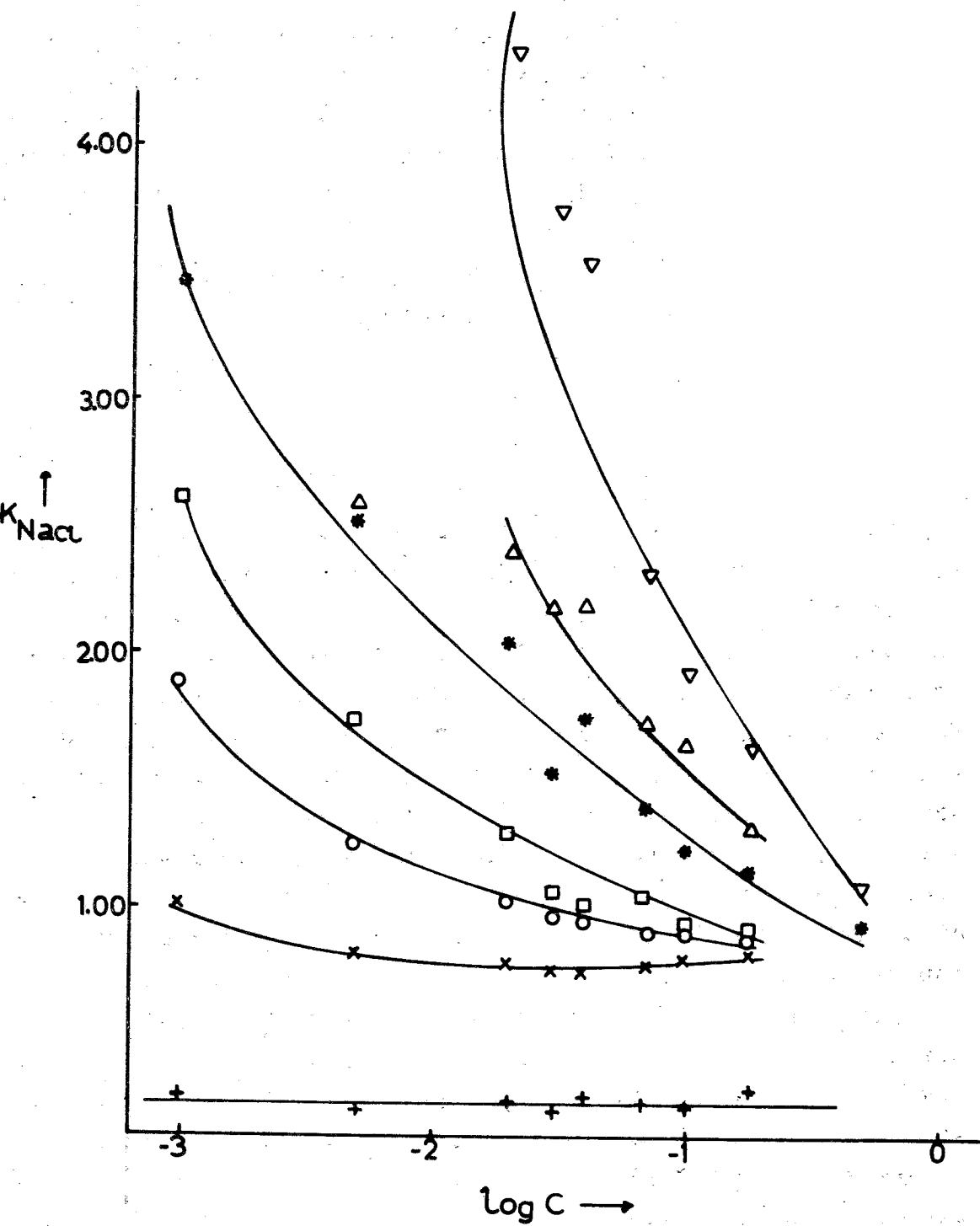
C_{NaCl}	ΜΕΡΙΔΑ Α1		ΜΕΡΙΔΑ Α2		ΜΕΡΙΔΑ Α3		ΜΕΡΙΔΑ Α4		ΜΕΡΙΔΑ Β1		ΜΕΡΙΔΑ Β2		ΜΕΡΙΔΑ Β3	
	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}	Λ_{Na^+}	Λ_{Cl^-}
0.001	15.755	0.120	24.630	0.106	0.067	0.042	0.042	0.042	3.358	0.188	13.457	0.089	0.054	
0.003			0.185		0.104						0.190		0.063	
0.005	3.987	0.314	7.117	0.247	23.514	0.110	0.055	0.487	1.225	0.487	3.225	0.280	0.070	
0.007														
0.008		0.396			0.188							0.417		0.096
0.01														
0.014														
0.02	1.633	0.629	2.386	0.536	7.582	0.318	0.252	0.691	0.893	0.691	1.464	0.606	13.380	0.152
0.03	1.397	0.698	2.070	0.634	5.710	0.371	0.304	0.721	0.836	0.721	1.267	0.681	8.910	0.174
0.04	1.236	0.766	1.630	0.657	5.366	0.410	0.339	0.736	0.862	0.736	1.139	0.744	7.767	0.225
0.07	1.110	0.819	1.396	0.729	3.107	0.519	0.424	0.751	0.819	0.751	1.014	0.874	4.400	0.318
0.10	1.063	0.848	1.299	0.819	2.582	0.600	0.480	0.750	0.815	0.750	0.989	0.914	3.121	0.396
0.17	0.998	0.882	1.148	0.813	1.920	0.683	0.562	0.763	0.782	0.763	0.950	0.980	2.160	0.536
0.51					1.144	1.272	0.699		1.562	0.699			1.222	0.765



ΣΧΗΜΑ 8: Συντελεστές κατανομής των ιόντων Na^+ , που μετρήθηκαν πειραματικά, σαν συνάρτηση της συγκεντρώσεως εξωτερικού διαλύματος ηλεκτρολύτη: μερίδα A1 (o), μερίδα A2 (□), μερίδα A3 (Δ), μερίδα A4 (▽), μερίδα B1 (+), μερίδα B2 (x), μερίδα B3 (*). Οι συμβολισμοί αυτοί διατηρούνται στο εξής, εκτός από τις περιπτώσεις, που γίνεται ιδιαίτερη διευκρίνιση.



ΣΧΗΜΑ 9: Συντελεστές ιόντων Cl^- , που μελετήθηκαν πειραματικά σαν συνάρτηση της συγκεντρώσεως εξωτερικού διαλύματος ηλεκτρολύτη.



ΕΧΗΜΑ 10: Έλεγχος συμφωνίας των πειραματικών δεδομένων ροφήσεως με τα προλεγόμενα από την απλή θεωρία Donnan (εξίσωση 13).

(εμπορίου, άβαφες). Αυτό μοιάζει λογικό εάν σκεφθεί κανείς ότι η παρουσία οξέος στο εξωτερικό διάλυμα παρεμποδίζει τη διάσπαση των ιοντογόνων ομάδων στην περίπτωση των Τσιμπούκη και Πετρόπουλου με αποτέλεσμα αυτές να εμφανίζουν συμπεριφορά ανάλογη με αυτή των μεμβρανών B1, που από τον τρόπο παρασκευής τους φέρουν σημαντικά μικρότερο αριθμό καρβοξυλικών ομάδων. Επίσης παρατηρείται ότι η συμπεριφορά των βαμμένων μεμβρανών B μοιάζει μ'αυτή των βαμμένων μεμβρανών A.

1.1 Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου

Προκειμένου να δικαιολογηθούν οι αποκλίσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων από τα προλεγόμενα από το πρότυπο του ισοδυναμικού όγκου-απλή θεωρία Donnan αρχικά επιχειρούνται ορισμένες διορθώσεις ή προσθήκες σ'αυτό. Πρώτα ελέγχουμε εάν και κατά πόσο οι εμφανιζόμενες αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν στη συμφωνία με την απλή σχέση Donnan μόνο ενός μέρους V_D του εσωτερικού διαλύματος, δηλαδή $V_D \neq V$, όπου V ο συνολικός όγκος του εσωτερικού διαλύματος. Μια τέτοια παραδοχή θα μπορούσε να αποδοθεί φυσικά στους ακόλουθους δύο βασικούς λόγους: ο πρώτος αναφέρεται στην παρουσία νερού στο πολυμερές, που δεν δρα σαν διαλύτης (π.χ. νερό φυσικά ροφημένο στα μακρομόρια της κυτταρίνης), έτσι δηλαδή ώστε μόνο ένα μέρος V_S του συνολικού όγκου V , με $V_S < V$, να δρα σαν διαλύτης για τα ροφώμενα από το πολυμερές ιόντα. Ο δεύτερος λόγος αναφέρεται στην μόλυνση της φάσεως της μεμβράνης από τη φάση του εξωτερικού διαλύματος, η οποία οφείλεται, (βλ. παρ. II.3.β κεφ. Α) στη δυσκολία που εμφανίζεται κατά τον πειραματικό διαχωρισμό των δύο φάσεων (δηλαδή $V_D < V_S$). Έτσι απαιτείται διόρθωση των συγκεντρώσεων των ιόντων στη φάση της μεμβράνης και συνεπώς και των συντελεστών κατανομής. Εάν με C_i^0

συμβολίσουμε τη διορθωμένη συγκέντρωση του ιόντος i στην κυτταρινική φάση, έχουμε:

$$V_S \overline{C_i^0} = V \overline{C_i} = (V_S - V_D) C_i + V_D \overline{C_i^0} \quad (67)$$

$$V_D \overline{C_i^0} = V \overline{C_i} - V_S C_i + V_D C_i$$

$$\overline{C_i^0} = \frac{V}{V_D} C_i - \frac{V_S}{V_D} C_i + C_i$$

$$\overline{C_i^0} = \frac{V_S}{V_D} \left(\frac{V}{V_S} \overline{C_i} - C_i \right) + C_i \quad (68)$$

Έτσι προκύπτουν οι διορθωμένοι συντελεστές κατανομής Λ_{Na}^0 , Λ_{Cl}^0 και η διορθωμένη ποσότητα K_{NaCl}^0

$$\Lambda_{Na}^0 = \frac{\overline{C_{Na}^0}}{C} \quad (69. \alpha) \quad \Lambda_{Cl}^0 = \frac{\overline{C_{Cl}^0}}{C} \quad (69. \beta)$$

$$\Lambda_{Na}^0 \Lambda_{Cl}^0 = \frac{\overline{C_{Na}^0} \overline{C_{Cl}^0}}{C^2} = K_{NaCl}^0 \quad (70)$$

Η ποσότητα K_{NaCl}^0 είναι σταθερή και όταν η πίεση διογκώσεως ή τα $\Delta \mu_{Cl}^0$, $\Delta \mu_{Na}^0$ είναι διάφορα του μηδενός έχει τιμή διαφορετική από τη μονάδα. Με αντικατάσταση των $\overline{C_{Na}^0}$, $\overline{C_{Cl}^0}$ βάσει της (68) στην (70) προκύπτει η σχέση (71):

$$(1 - K_{NaCl}^0) \left(\frac{V_D}{V_S} \right)^2 + \left\{ \frac{V}{V_S} (\Lambda_{Na} + \Lambda_{Cl}) - 2 \right\} \frac{V_D}{V_S} + \left(\frac{V}{V_S} \Lambda_{Na} - 1 \right) \left(\frac{V}{V_S} \Lambda_{Cl} - 1 \right) = 0 \quad (71)$$

Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα και θέτοντας τιμές

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΠΡΟΤΥΠΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ. ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΣΧΥΟΣ ΤΗΣ
ΕΞΙΣΩΣΕΩΣ (67) ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΛΟΓΩΝ
 V_S/V ΚΑΙ V_D/V_S .

ΜΕΡΙΔΑ	V_S/V	V_D/V_S	K_{NaCl}^0								
A1	1.00	1.00	1.893	1.252	1.027	0.975	0.947	0.909	0.901	0.880	
A1	1.00	0.98	1.641	1.214	1.023	0.972	0.944	0.907	0.899	0.878	
A1	0.96	0.95	1.361	1.260	1.107	1.054	1.025	0.984	0.976	0.953	
A1	0.93	0.95	1.481	1.350	1.184	1.127	1.096	1.052	1.044	1.019	
A1	0.90	0.95	1.614	1.451	1.269	1.208	1.175	1.128	1.118	1.091	
A2	1.00	1.00	2.611	1.758	1.279	1.312	1.071	1.018	1.064	0.993	
A2	1.00	0.95	1.525	1.543	1.258	1.307	1.063	1.013	1.064	0.992	
A2	0.96	0.95	1.714	1.691	1.372	1.424	1.158	1.104	1.160	1.080	
A2	0.93	0.95	1.874	1.816	1.467	1.523	1.238	1.180	1.240	1.155	
A3	1.00	1.00		2.589	2.419	2.118	2.200	1.616	1.549	1.311	
A3	1.00	0.98		2.204	2.354	2.079	2.171	1.607	1.547	1.311	
A3	0.96	1.00		2.809	2.624	2.299	2.387	1.753	1.681	1.422	
A3	0.93	0.98		2.588	2.735	2.416	2.520	1.864	1.794	1.521	
A3	0.93	0.95		1.912	2.631	2.354	2.477	1.856	1.798	1.528	
A3	0.90	0.95		2.090	2.825	2.526	2.657	1.990	1.926	1.636	
A4	1.00	1.00			4.379	3.547	3.765	2.293	1.938	1.638	
A4	1.00	0.95			3.878	3.270	3.540	2.220	1.900	1.625	
A4	1.00	0.90			3.242	2.913	3.247	2.123	1.847	1.606	
A4	0.96	0.90			3.612	3.224	3.584	2.334	2.028	1.760	
A4	0.93	0.95			4.563	3.834	4.144	2.593	2.216	1.894	
A4	0.93	0.90			3.923	3.486	3.867	2.511	2.179	1.889	
B2	1.00	1.00	1.198	0.903	0.887	0.863	0.847	0.886	0.904	0.931	
B2	1.00	0.98	0.965	0.868	0.881	0.858	0.844	0.884	0.902	0.930	
B2	0.96	0.98	1.060	0.945	0.958	0.933	0.917	0.961	0.980	1.010	
B2	0.93	0.98	1.139	1.009	1.022	0.996	0.978	1.025	1.046	1.078	
B2	0.93	0.95	0.730	0.951	1.016	0.992	0.976	1.026	1.047	1.080	
B2	0.90	0.98	1.227	1.080	1.093	1.064	1.046	1.096	1.118	1.152	
B3	1.00	1.00	3.503	2.529	2.034	1.550	1.748	1.399	1.236	1.158	0.935
B3	1.00	0.98	2.296	1.880	1.836	1.426	1.654	1.359	1.214	1.150	0.932
B3	0.96	0.98	2.550	2.072	2.005	1.555	1.801	1.479	1.320	1.250	1.013
B3	0.93	0.98	2.764	2.234	2.146	1.663	1.925	1.579	1.409	1.334	1.081
B3	0.93	0.95	0.623	1.086	1.802	1.448	1.766	1.514	1.377	1.324	1.082
B3	0.90	0.98	3.001	2.414	2.302	1.783	2.062	1.690	1.508	1.426	1.156
Συγκέντρωση NaCl		mol/dm^3	0.001	0.005	0.02	0.03	0.04	0.07	0.10	0.17	0.51

για το λόγο V_S/V 1.00, 0.96, 0.93, 0.90, 0.85 και για το λόγο V_D/V_S 1.00, 0.98, 0.95, 0.90, με χρήση του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ελέγχθηκε η σταθερότητα του K_{NaCl}^O . Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4 δεν υπάρχουν γενικά τιμές των V_S/V και V_D/V_S , που να δίνουν ικανοποιητικά σταθερό K_{NaCl}^O (εκτός από την περίπτωση των μεμβρανών της μερίδας B2 (για $V_S/V=0.96$, $V_D/V_S=0.98$)).

1.2 Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου με την παραδοχή για μερική σύνδεση των κατιόντων με τις ιοντογόνες ομάδες.

Έλεγχος της ισχύος του προτύπου του ισοδυναμικού όγκου, με την ταυτόχρονη παραδοχή της προτάσεως των McGregor και Ezzudin (βλ. Α.ΙΙ.4) για μερική διάσταση των αλάτων μενάτριο των ιοντογόνων ομάδων, με σταθερά διαστάσεως K_{Na}^B της τάξεως του 150, ακολούθησε προκειμένου να ερμηνευθούν τα πειραματικά δεδομένα χωρίς να εγκαταλειφθεί το υπόδειγμα του ισοδυναμικού όγκου.

Είναι προφανές ότι θα μπορούσε κανείς να αποδώσει όλες τις αποκλίσεις από την ισορροπία Donnan, θεωρώντας κάθε φορά μια κατάλληλη ποσότητα ιόντων Na^+ χημικά συνδεδεμένη με τις ιοντογόνες ομάδες του υποστρώματος. Σε μια τέτοια αντιμετώπιση είναι προτιμότερο να μπορεί κανείς να υπολογίσει τη συγκέντρωση των "ελεύθερων" ιόντων Na^+ στο πολυμερές Na^+ από ανεξάρτητα πειραματικά δεδομένα.

Θεωρώντας και πάλι ότι ένα μέρος μόνο του νερού του εσωτερικού διαλύματος δρα σαν διαλύτης για τα ροφημένα στο πολυμερές ιόντα και ότι υπάρχει μόλυνση της φάσεως της μεμβράνης από το εξωτερικό διάλυμα (συγκεκριμένα θέτοντας τιμές για το λόγο V_S/V 1.00, 0.96, 0.93, 0.90, 0.85 και για το λόγο V_D/V_S 1.00, 0.98, 0.95, 0.90) και μεταβάλλοντας την τιμή του K_{NaCl}^O από 0.70-1.20, έγινε προσπάθεια με τη

βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή να ελεγχθεί η σταθερότητα της K_{Na}^B . Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5 για $V_S/V=1$ και $V_D/V_S=1$ η K_{Na}^B κάθε άλλο παρά σταθερή εμφανίζεται με τη συγκέντρωση του εξωτερικού διαλύματος ηλεκτρολύτη. Αντίθετα, εάν θεωρήσει κανείς ότι ένα ποσοστό 4% ή 7% του νερού του εσωτερικού διαλύματος δεν δρα σαν διαλύτης για τα ιόντα, ότι έχουμε μόλυνση της φάσεως της μεμβράνης από το εξωτερικό διάλυμα σε ποσοστό 5% ή 10% και για τιμές του K_{NaCl}^O κύρια μικρότερες της μονάδας η K_{Na}^B εμφανίζεται σταθερότερη. Ποσοστό μόλυνσεως 5% σημαίνει ότι το πάχος της στοιβάδας του εξωτερικού διαλύματος, που δεν διαχωρίστηκε από τη φάση της μεμβράνης, λόγω ατελειών της πειραματικής τεχνικής, είναι ίσο προς 1.4 μ, ενώ ποσοστό μόλυνσεως 10% σημαίνει πάχος στοιβάδας ίσο με 2.8μ, τιμές υψηλές σε σχέση μ'αυτές που συναντά κανείς στη βιβλιογραφία (για παράδειγμα οι Glueckauf και Watts εκτίμησαν το πάχος της στοιβάδας του εξωτερικού διαλύματος μικρότερο του ενός μm).

Γενικά μπορεί κανείς να θεωρήσει την παραπάνω αντιμετώπιση σαν ικανή μόνο για κάποια γενική ποιοτική περιγραφή τέτοιων συστημάτων και συνεπώς όχι ικανοποιητική.

Μια ανάλογη αντιμετώπιση τέτοιων συστημάτων προτείνει ο Kobatake, που διατηρεί σταθερό το θερμοδυναμικά δραστικό φορτίο των μεμβρανών (βλ. σελ. 171). Θεώρηση των δεδομένων ροφήσεως στο σύστημα: κυτταρίνη βαμμένη με το χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA - διάλυμα NaCl κάτω απ' αυτό το πρίσμα οδηγεί στο σχήμα 11, όπου δίνεται ο όρος $\bar{v}_+ \bar{v}_- / \bar{v}_\pm^2$ σαν συνάρτηση του λογάριθμου του λόγου C/\bar{C}_F . Οι θεωρητικές καμπύλες (συνεχείς γραμμές) για διάφορες τιμές του παράγοντα φ υπολογίστηκαν με βάση τον προσθετικό κανόνα (εξισώσεις (24) και (25)). Όπως φαίνεται από το σχήμα 11 τα πειραματικά σημεία μπορούν μέτρια ικανοποιητικά να θεωρηθούν ότι βρίσκονται μεταξύ των θεωρητικών καμπυλών που προκύπτουν

ΙΟΝΤΟΓΟΝΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ. ΕΚΤΙΜΩΝ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΑ
 TIMES ΤΩΝ K_{NaCl}^O , V_S/V ΚΑΙ V_D/V_S .

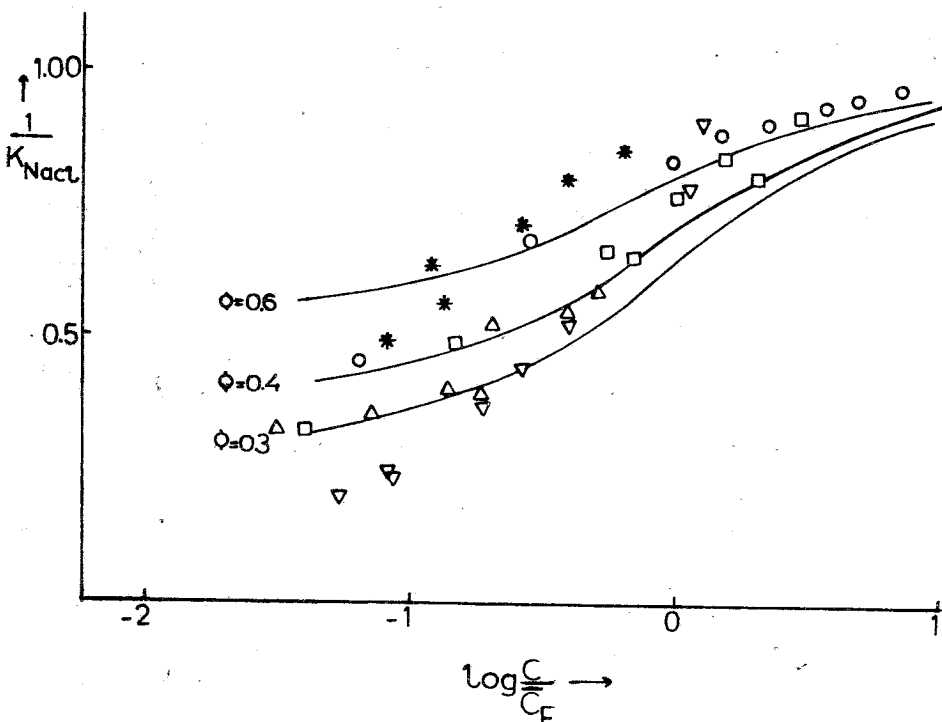
ΜΕΡΙΔΑ	K_{NaCl}^O	V_S/V	V_D/V_S	K_{Na}^B	50.6	22.1	16.3	16.3	12.3	13.3	13.6
A1	0.80	1.00	1.00	209	72.3	45.7	40.5	55.2	97.6	(-174)	(-178)
A1	0.70	1.00	0.98	199	43.8	20.9	15.4	15.6	11.5	12.2	19.1
A1	0.80	1.00	0.98	136	33.8	19.2	14.2	14.3	10.3	10.6	14.4
A1	0.80	1.00	0.98	48.6	18.1	16.3	12.2	12.3	8.51	8.49	9.50
A1	0.80	1.00	0.90	(-14.3)	72.3	45.7	40.5	55.2	97.6	(-174)	(-17.8)
A1	0.70	1.00	0.98	199	57.6	41.8	37.0	49.1	75.0	(49.1)	(-19.1)
A1	0.70	1.00	0.45	78.8	65.9	34.7	28.8	34.7	39.3	99.7	(-23.8)
A1	0.80	0.96	1.00	2.50	58.2	33.3	27.6	33.1	365	81.7	(-25.3)
A1	0.80	0.96	0.90	169	28.8	27.3	23.01	27.2	27.3	44.6	(-36.3)
A2	0.70	1.00	1.00	420	117.0	53.7	62.0	32.4	28.0	14.6	(-44.2)
A2	0.70	0.96	0.95	132	94.7	62.1	77.2	43.0	43.2	(-3.78)	(-27.9)
A2	0.80	0.96	0.95	91.3	64.6	37.2	43.2	21.1	16.7	44.5	(-7.34)
A2	0.70	0.93	0.98	375	141	83.2	108	64.3	82.3	(-9.40)	(-26.7)
A2	0.70	0.93	0.95	162	112	77.2	101	59.7	73.3	(-104)	(-22.4)
A2	0.90	0.93	0.90	(-8.53)	30.4	26.1	31.1	14.2	10.6	22.8	32.1
A2	0.90	0.90	0.95	(-7.70)	32.7	27.4	32.7	15.3	11.7	26.6	51.4
A2	0.80	0.85	0.90	197	122	87.2	120	74.9	123	(-67.1)	(-18.7)
A3	0.70	1.00	0.98		57.1	59.4	41.2	38.6	21.5	20.5	14.4
A3	0.70	1.00	0.90	(-1.87)		35.9	27.7	27.8	17.0	16.9	11.8
A3	0.70	0.96	0.98		68.5	70.8	49.6	46.7	27.3	27.2	21.3

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 (συνεχ.)

ΜΕΡΙΔΑ	K _{NaCl} ^O	V _S /V	V _D /V _S	K _{Na} ^B	91.7	61.5	58.4	24.9	17.1	11.1
A4	0.70	1.00	0.98							
A4	0.70	1.00	0.90		45.7	36.8	38.4	18.3	13.3	8.95
A4	0.70	0.96	0.98		107	72.2	68.7	30.1	21.2	14.2
A4	0.70	0.93	0.98		120	81.8	77.9	34.1	25.0	17.4
A4	0.70	0.93	0.95		99.4	70.7	69.0	31.9	23.1	16.3
A4	0.70	0.93	0.90		65.9	52.6	54.2	26.9	20.1	14.5
A4	0.70	0.90	0.90		77.2	61.4	65.1	51.9	24.2	18.1
A4	0.70	0.85	0.90		101	80.2	82.1	42.8	33.5	27.1
B2	0.70	1.00	0.98		22.6	207	24.6	(-55.1)	(-19.9)	(-7.28)
B2	0.70	0.96	1.00		39.3	40.5	61.1	(-37.7)	(-18.5)	(-7.78)
B2	0.70	0.96	0.98		36.9	38.0	56.1	(-38.5)	(-18.6)	(-7.77)
B2	0.70	0.90	0.98		73.2	96.7	45.3	(-3.24)	(-18.3)	(-8.47)
B3	0.70	1.00	0.98				7.38			
B3	0.70	0.96	1.00		64.21	16.48	20.67	19.79	14.21	
B3	0.70	0.96	0.98		174.2	46.47	43.81	35.92	25.31	17.96
B3	0.70	0.96	0.98		77.88	20.56	25.17	23.93	13.62	9.10
B3	0.80	0.93	0.95		4.70	0.84	7.50	11.89	9.52	8.03
B3	0.80	0.85	0.95		16.67	4.79	15.09	20.52	15.62	11.84

Συγκέντρωση NaCl mol/dm³ 0.001 0.0025 0.005 0.007 0.008 0.02 0.03 0.04 0.07 0.10 0.17

για $\phi=0.3$ και $\phi=0.6$ · ακόμα δε λιγότερο ικανοποιητικά θα μπορούσε να θεωρήσει κανείς ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από τη θεωρητική καμπύλη που προκύπτει για $\phi=0.4$. Γενικά ο παράγοντας ϕ , που δείχνει το κλάσμα των αντισταθμιστικών ιόντων, τα οποία δεν είναι στενά συνδεδεμένα με τις ιοντογόνες ομάδες του πολυμερούς, μοιάζει να μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, κύρια στις μεγάλες αραιώσεις. Τα δεδομένα ροφήσεως στο σύστημα: κυτταρίνη βαμμένη με το χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA-διάλυμα ηλεκτρολύτη δεν φαίνονται να ακολουθούν τον προσθετικό κανόνα, όταν ο παράγοντας ϕ θεωρηθεί σταθερός. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν οι Kobatake και Kamo³⁰ και οι Ueda et al. που μέτρησαν με διάφορους τρόπους τους συντελεστές ενεργότητας αλάτων αλκαλίων σε ρητίνες.



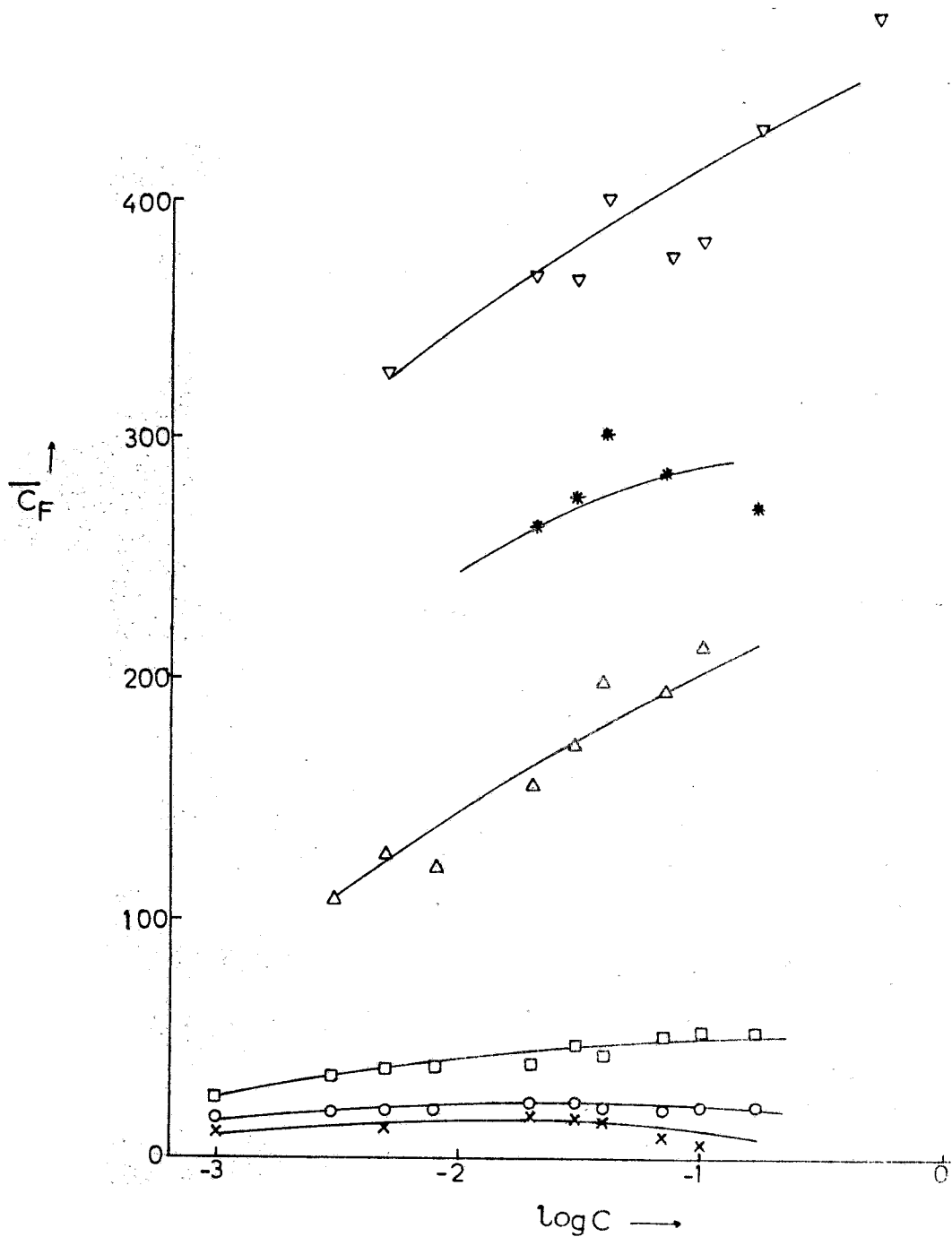
ΣΧΗΜΑ 11: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων ροφήσεως με τις θεωρητικές καμπύλες (συνεχείς γραμμές), που προέκυψαν με βάση τον προσθετικό κανόνα.

Στην αντιμετώπιση συστημάτων ιονανταλλακτικού πολυμερούς διογκωμένου στο νερό-διαλύματος ηλεκτρολύτη συνήθως η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές θεωρείται σταθερή στις διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Με βάση τη συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας και τα δεδομένα ροφήσεως των αντισταθμιστικών και συσθενών ιόντων μπορεί να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές

$$\overline{C}_F = (\Lambda_{Na}^0 - \Lambda_{Cl}^0) \cdot C \quad (56)$$

όπου \overline{C}_F η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές και C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 12 δίνεται η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές σε σχέση με τη συγκέντρωση των ιοντογόνων ομάδων σε διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη για τις διάφορες μερίδες μεμβρανών που μελετήθηκαν. Επίσης η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές \overline{C}_F αυξάνεται με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, η αύξηση αυτή δε είναι πιο έντονη στις υψηλές περιεκτικότητες των μεμβρανών σε χρώμα (σχήμα 13). Στις χαμηλές συγκεντρώσεις βαφής παρατηρείται κάποια μείωση της συγκέντρωσης των ιοντισμένων ομάδων στις μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.



ΣΧΗΜΑ 13: Εξάρτηση της συγκέντρωσης των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές από το λογάριθμο της συγκέντρωσης του εξωτερικού διαλύματος ηλεκτρολύτη.

Μετά την απόδειξη του πρότυπου του ισοδυναμικού όγκου σαν ικανού μόνο για ποιοτική περιγραφή της ισορροπίας ροφήσεως κρίθηκε σκόπιμη η θεώρηση των δεδομένων κάτω από το πρίσμα προτύπων μη ισοδυναμικού όγκου.

I.3 Υπόδειγμα μεταβλητού όγκου Donnan

Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό μόνο ένα μέρος του όγκου του εσωτερικού διαλύματος υπακούει την ισορροπία Donnan (όγκος V_D , ιοντικές συγκεντρώσεις \bar{C}_i^D (βλ. εισαγωγή σελ.20). Σε ιοντικές συγκεντρώσεις \bar{C}_i^D παρέχονται από τη σχέση (73), που προκύπτει κατά τρόπο ανάλογο με τη σχέση (68):

$$\bar{C}_i^D = \frac{V_S}{V_D} \left(\frac{V}{V_S} \bar{C}_i - C_i \right) + C_i \quad (73)$$

η δε ποσότητα K_{NaCl}^O προκύπτει έτσι:

$$K_{NaCl}^O = \frac{\bar{C}_{Na}^D \cdot \bar{C}_{Cl}^D}{C_{Na} C_{Cl}} \quad (74)$$

Με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή για διάφορες τιμές του λόγου V_S/V (1.00, 0.96, 0.93, 0.90, 0.85) βρέθηκαν οι τιμές του K_{NaCl}^O , που δίνουν παραδεκτές λύσεις στην εξίσωση (69) για το V_D ($0 < V_D \leq V_S$ και V_D μονότονη συνάρτηση της συγκεντρώσεως C). Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 6. Από αυτόν τον πίνακα φαίνεται ότι η ισορροπία Donnan διατηρείται και χρειάζεται μόνο να δεχτεί κανείς ένα κλάσμα νερού 0.07 για τις μεμβράνες Α και 0.10 για τις μεμβράνες Β που δεν δρα σαν διαλύτης για τα ιόντα, τα οποία ροφώνται, ποσοστά που μοιάζουν λογικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΥ ΟΓΚΟΥ DONNAN

Τιμές του K_{NaCl}^O (μεταξύ 0.70-1.20), που δίνουν παραδεκτές λύσεις της εξίσωσης (70) για το V_D (δηλ. $0 \leq V_D \leq V_S$, V_D μονότονη συνάρτηση της συγκεντρώσεως C) σε όλες τις συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη για διάφορες τιμές του λόγου V_S/V (μεταξύ 0.85-1.00).

ΜΕΡΙΔΑ	A1	A2	A3	A4	B2	B3
V_S/V	K_{NaCl}^O					
1.00	0.70-0.80	0.70-0.90	0.70-1.00	0.70-1.20	0.70-0.80	0.70-0.90
0.96	0.70-0.90	0.70-0.90	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-0.90	0.70-0.95
0.93	0.70-1.00	0.70-1.10	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-0.90	0.70-1.00
0.90	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.00	0.70-1.10
0.85	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20	0.70-1.20

Ο λόγος V_D/V_S είναι αύξουσα συνάρτηση της συγκεντρώσεως C του ηλεκτρολύτη· όμως ακόμα και στις υψηλές αραιώσεις, όπου οι ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες αλληλεπικαλύπτονται και θα περίμενε κανείς ότι η ισορροπία Donnan θα ίσχυε σε όλο τον όγκο V_S , η τιμή του λόγου V_D/V_S δεν γίνεται ίση με τη μονάδα αλλά γίνεται ίση με 0.940 στις μεμβράνες A και με 0.973 στις μεμβράνες B. Ποσοστό νερού 6% στην περίπτωση των μεμβρανών A είναι πολύ υψηλό για να αποδοθεί σε μόλυνση της μεμβράνης από τη φάση του εξωτερικού διαλύματος και θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη ασυνήθιστα πλατιών ή/και αφόρτιστων καναλιών στη μεμβράνη· αυτό είναι σε συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό για το στάδιο της κροκιδώσεως κατά τη βιομηχανική παρασκευή φύλλων κυτταρίνης (βλ. Α.Ι.2).

Διαίρεση κατά μέλη της σχέσεως (31) και της σχέσεως

$$V = Ar \quad (75)$$

οδηγεί στην εξίσωση:

$$V_D/V = \frac{2}{r\sqrt{BC}} \quad (76)$$

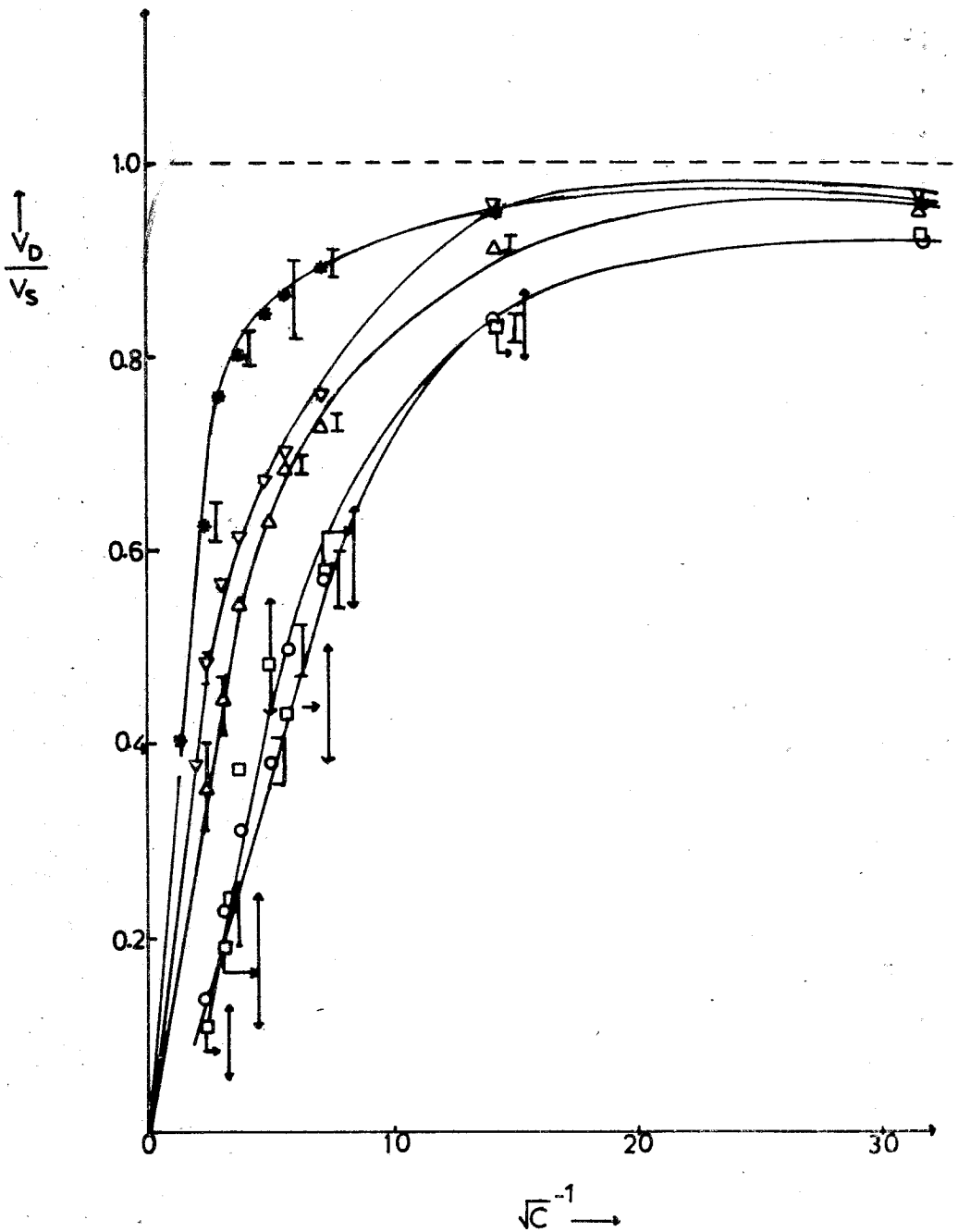
Η προλεγόμενη από τη σχέση (76) γραμμικότητα ισχύει (βλ. σχήμα 14) στις υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (όπου δεν λαμβάνει χώρα αλληλεπικάλυψη των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων. Τα δεδομένα του Iyer στο σύστημα: άβαφα φύλλα κυτταρίνης-διάλυμα KCl δείχνουν κάποια απόκλιση της σχέσεως μεταξύ V_D/V_S και $1/\sqrt{C}$ από τη γραμμικότητα. Προκειμένου να ελεγχθεί η ύπαρξη γραμμικής σχέσεως μεταξύ V_D/V_S και $1/\sqrt{C}$ μετρήθηκαν οι συντελεστές κατανομής σε περισσότερες υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε δε μικρότερη απόκλιση από τη γραμμικότητα από αυτή που παρατήρησε ο Iyer⁹.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 14 οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρώματος βρίσκονται πάνω απ'αυτές που αντιστοιχούν σε χαμηλότερες περιεκτικότητες σε χρώμα. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε αύξηση του όγκου Donnan στις μεγάλες συγκεντρώσεις χρώματος, λόγω μείωσης της αποστάσεως μεταξύ των ιοντισμένων ομάδων (η απόσταση των ιοντογόνων ομάδων είναι 4.8 nm, 2.8 nm, 1.5 nm και 1.0 nm στις μερίδες μεμβρανών A1, A2, A3 και A4 αντίστοιχα).

Από την κλίση της ευθείας V_D/V_S ως προς $1/\sqrt{C}$ μπορεί να υπολογίσει κανείς μια μέση ακτίνα πόρου στο πολυμερές. Οι τιμές των μέσων ακτίνων που εκτιμήθηκαν έτσι φαίνονται στον πίνακα 7.

Η τιμή της μέσης ακτίνας πόρου που προκύπτει μ'αυτό τον τρόπο για τις μεμβράνες A4 είναι παραπλήσιες με την τιμή που δίνουν οι Nemade και Iyer για rayon βισκόζης βαμ-

μένο με το ίδιο χρώμα σε ανάλογη περιεκτικότητα. Οι τιμές της μέσης ακτίνας πόρου για τις μεμβράνες Β εμφανίζονται μικρότερες από αυτές των μεμβρανών Α, φαινόμενο λογικό δεδομένης της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε νερό των μεμβρανών Β.



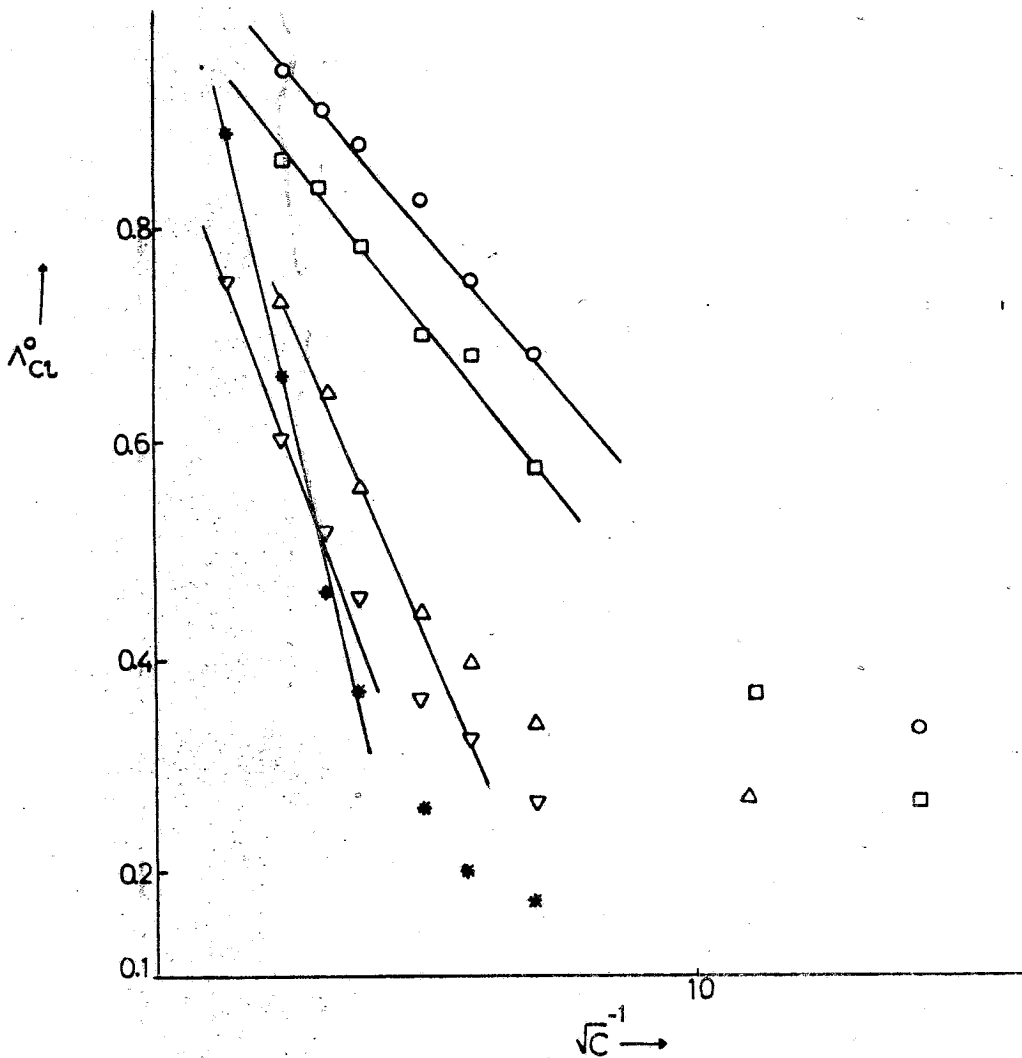
ΣΧΗΜΑ 14. Πρότυπο μεταβλητού όγκου Donnan. Εξάρτηση του λόγου V_D/V_S από την ποσότητα \sqrt{C}^{-1} .

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. ΠΡΟΤΥΠΟ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΥ ΟΓΚΟΥ DONNAN. ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ ΠΟΡΩΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΠΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΚΑΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΧΕΣΗ (76).

Μερίδα Μεμβρανών	Μέση Ακτίνα (Å)
A1	65
A2	64
A3	66
A4	58
B2	45
B3	25

I.4 Πρότυπο ισοδυναμικής επιφάνειας

Η ύπαρξη μιας φάσεως Donnan που εκτείνεται σε απόσταση r_D από τα τοιχώματα των πόρων, όγκου V_D ισοδυναμεί με την αντιμετώπιση κατά Gouy της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, που δημιουργείται στα τοιχώματα των πόρων, μορφής σχισμής, που περιέχουν το εσωτερικό διάλυμα (πρότυπο ισοδυναμικής επιφάνειας, βλ. σελ.18). Η εξίσωση (30), που είναι απλοποιημένη μορφή των βασικών εξισώσεων αυτού του πρότυπου προλέγει, για μεγάλες τιμές του λόγου $\frac{V_C F}{2V_D C}$, γραμμική σχέση μεταξύ Λ_{C1}^0 και $1/\sqrt{C}$. Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν τα προλεγόμενα από την εξίσωση (30), όπως δείχνει το σχήμα 15, από δε την κλίση των ευθειών που προκύπτουν υπολογίστηκαν οι μέσες ακτίνες πόρων των μεμβρανών των μερίδων A2, A3, A4 και B3 και δίνονται στον πίνακα 8.



ΣΧΗΜΑ 15: Εξάρτηση του Λ_{Cl}^0 από το $1/\sqrt{C}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 15. ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ. ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ ΠΟΡΩΝ ΠΟΥ ΕΚΤΙΜΗΘΗΚΕ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ (30) (για τιμές του λόγου \bar{C}_F/C πολύ μεγαλύτερες από τη μονάδα).

Μερίδα Μεμβρανών	Μέση Ακτίνα Πόρου
A2	75 Å
A3	37 Å
A4	49 Å
B3	27 Å

I.5 Αντιμετώπιση των δεδομένων ροήσεως σύμφωνα με το πρότυπο του Glueckauf

Από τη σχέση (17) είναι προφανές ότι η προλεγόμενη από την απλή θεωρία Donnan σχέση μεταξύ του λογάριθμου του συντελεστή κατανομής των συσθενών ιόντων και του λογάριθμου του λόγου της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη προς τη συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων και κατ'επέκταση προς το λογάριθμο απλά της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη είναι γραμμική με κλίση ίση με τη μονάδα. Μια πρώτη και γενική ματιά στο σχήμα 9, που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα, δείχνει ότι στις αραιές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και σε χαμηλές έως μέτρια υψηλές συγκεντρώσεις βαφής υπάρχει γραμμικότητα μεταξύ των ποσοτήτων $\log \Lambda_{C1}^0$ και $\log C$, αλλά με κλίση μικρότερη της μονάδας, όπου εμπερικλείονται οι αποκλίσεις από την ισορροπία Donnan. Δηλαδή η συμπεριφορά των συσθενών ιόντων στο σύστημα κυτταρίνη διογκωμένη στο νερό βαμμένη με το χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA, μπορεί, όχι πολύ ικανοποιητικά, να περιγραφεί από τη σχέση (32), εξίσωση εμπειρική, που πρότεινε ο Glueckauf και που προκύπτει με την αυθαίρετη παραδοχή μιας συγκεκριμένης κατανομής των σμένων ομάδων και κατά συνέπεια και των αντισταθμιστικών ιόντων στο πολυμερές (βλ. Α.ΙΙ.6). Στον πίνακα 9 δίνονται οι συντελεστές ανομοιογένειας Z , που προκύπτουν από την κλίση των ευθειών $\log \Lambda_{C1}^0$ ως προς τον $\log C$.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 9 είναι δυνατόν να θεωρήσει κανείς την ύπαρξη ενός σημείου αναστροφής στις καμπύλες $\log \Lambda_{C1}^0$ ως προς $\log C$, το οποίο μοιάζει να γίνεται πió έντονο αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε βαφή της μεμβράνης.

Ο Glueckauf στο μοντέλο που προτείνει δέχεται σταθερή τη συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων στις διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη στις οποίες έκανε τις μετρήσεις του. Όπως όμως δείχτηκε και προηγούμενα (σελ.76).

η συγκέντρωση των ιοντισμένων ομάδων μεταβάλλεται μεταβαλλόμενης της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη, όπως δε φαίνεται από το σχήμα 16 στις υψηλές τουλάχιστον αραιώσεις, η εξάρτηση της συγκεντρώσεως των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές από τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη μπορεί να περιγραφεί από την εμπειρική σχέση:

$$\overline{C}_F = KC^n \quad (77)$$

Έτσι οι ποσότητες A και B (βλ. A.II.6) μπορούν να γραφούν:

$$A = A_0 C^n \quad (78)$$

$$B = B_0 C^n \quad (79)$$

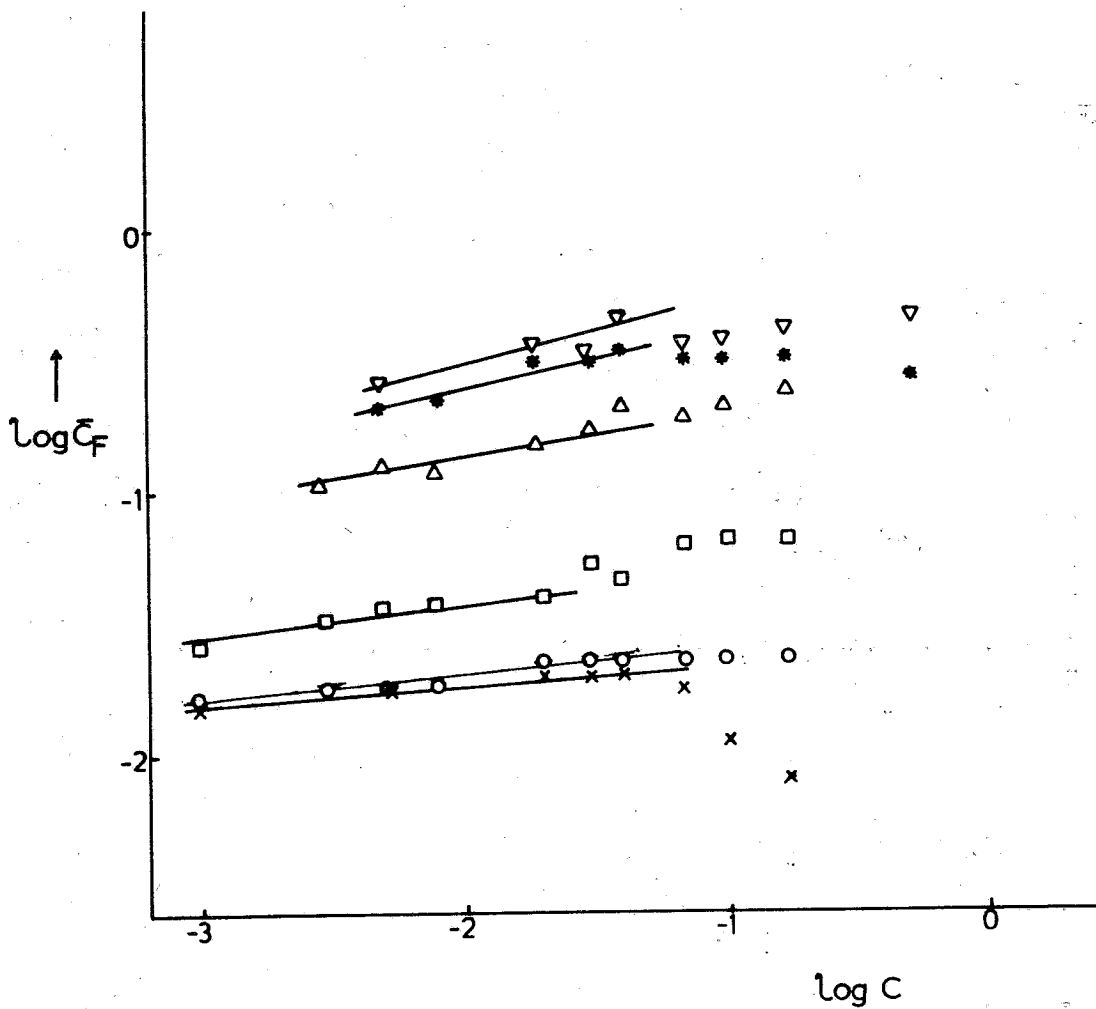
η δε σχέση (35) παίρνει τη μορφή:

$$\Lambda_N = \frac{(1-Z) I(\alpha_A, \alpha_B)}{B_D^{1-Z} - A_D^{1-Z}} \cdot C^{(1-Z)(1-n)} = K \cdot C^{(1-Z)(1-n)} \quad (80)$$

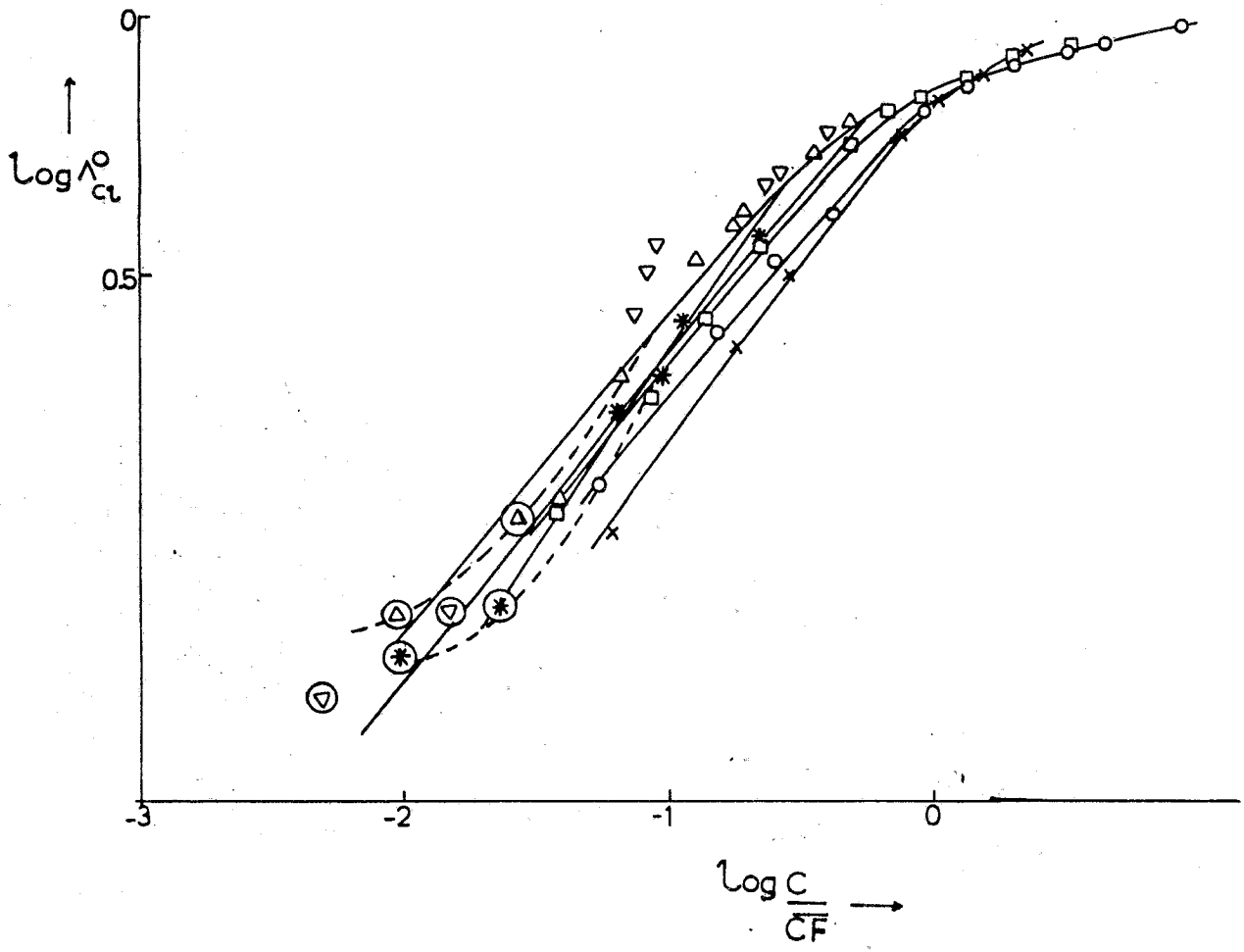
δηλαδή

$$m = (1-Z)(1-n) \quad (81)$$

Η γραφική παράσταση του λογάριθμου Λ_{C1}^0 ως προς το λογάριθμο C/\overline{C}_F που δίνεται στο σχήμα 17 δείχνει και πάλι γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεγεθών για υψηλές αραιώσεις. Από την κλίση των ευθυγράμμων τμημάτων προέκυπταν οι όροι $\frac{m}{1-n}$ και από αυτούς οι διορθωμένοι συντελεστές ανομοιογένειας:



ΣΧΗΜΑ 16: Εξάρτηση του λογαρίθμου της συγκεντρώσεως των ιοντισμένων ομάδων από το λογάριθμο της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη.



ΣΧΗΜΑ 17: Εξάρτηση του $\log \Lambda_{Cl}^0$ από το λογάριθμο της ποσότητας C/\bar{C}_F . (Τα σημεία που βρίσκεται σε κύκλο αναφέρονται σε τιμές του \bar{C}_F που έχουν προκύψει από υπολογισμένες τιμές του Λ_{Na^+}).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΕΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

Μερίδα	Βαφή	Z	Z_o ($\log \frac{O}{Cl}$ vs $\log C/\bar{C}_F$)
A1	ΑΒΑΦΕΣ	0.44	0.33
A2	ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΒΑΦΗ	0.44	0.37
A3	ΜΕΣΑΙΑ ΒΑΦΗ	0.48	0.39
A4	ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΒΑΦΗ		
B2	ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΒΑΦΗ	0.36	0.30
B3	ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΒΑΦΗ	0.62	

ΠΙΝΑΚΑΣ 10 ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ Λ'_{Cl^-} ΤΟΥ ΣΥΣΘΕΝΟΥΣ ΙΟΝΤΟΣ, ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΑΧΗ ℓ ΤΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ ΤΟΥ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ, ΠΟΥ ΠΙΘΑΝΟΝ ΠΑΡΑΜΕΝΕΙ ΣΤΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΛΟΓΩ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ

ΜΕΡΙΔΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NaCl (m)	ℓ (μm)	Λ'_{Cl}
A3	0.001	0.5	0.052
A3	0.001	0.7	0.045
A3	0.001	1.0	0.038
A3	0.005	0.5	0.093
A3	0.005	0.7	0.086
A3	0.005	1.00	0.080
A4	0.001	0.5	0.030
A4	0.001	0.7	0.024
A4	0.001	1.0	0.018
A4	0.005	0.5	0.044
A4	0.005	0.7	0.038
A4	0.005	1.0	0.032

$$z^0 = 1 - \frac{m}{1-n}, \quad (82)$$

οι οποίοι εμπεριέχουν τη μεταβολή της συγκεντρώσεως των υοντισμένων ομάδων στο πολυμερές με τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και δίνονται στον πίνακα 9. Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής ανομοιογένειας δείχνει κάποια τάση για αύξηση αυξανόμενης της περιεκτικότητας της μεμβράνης σε χρώμα, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί σε ανομοιογενή βαφή, είναι δε μικρότερος στις μεμβράνες Β, που προέρχονται από υδρόλυση φύλλων οξικής κυτταρίνης, φαινόμενο, που μπορεί πιθανά να αποδοθεί στον τρόπο παρασκευής τους.

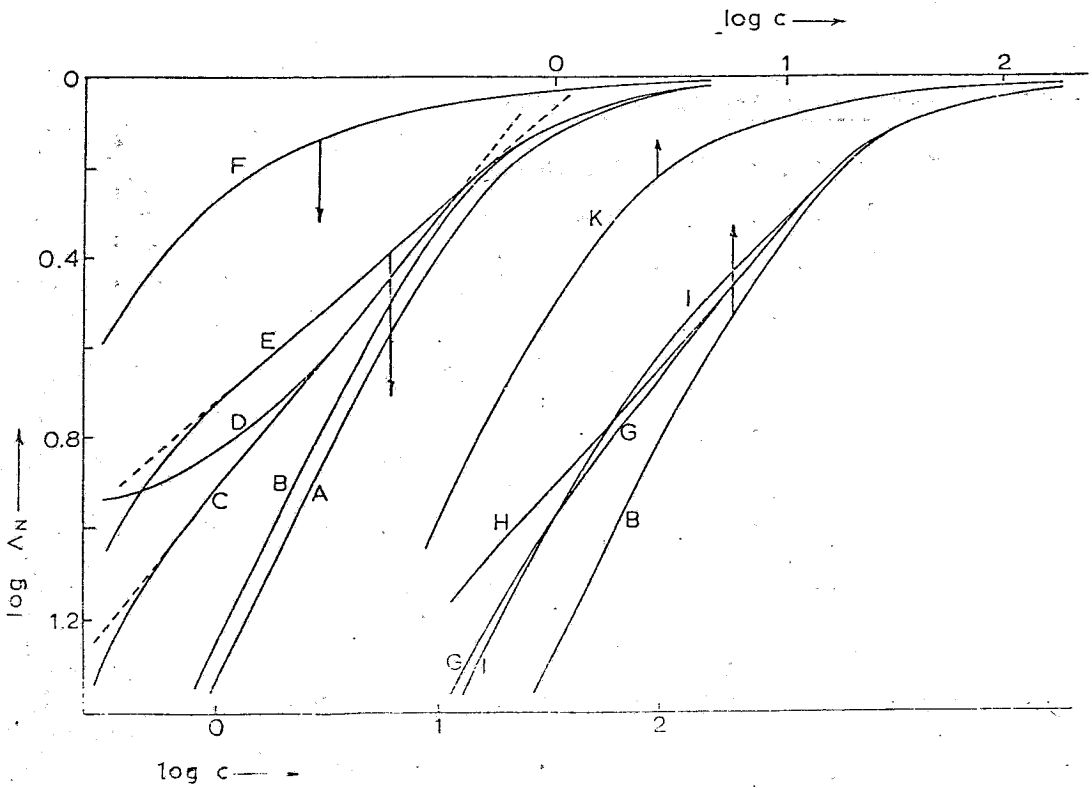
Στις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βαφής εμφανίζεται πολύ έντονο και αναμφισβήτητο σημείο αναστροφής (σχήμα 9), δεν είναι δε δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για το συντελεστή ανομοιογένειας.

Επειδή ελλειπής διαχωρισμός της φάσεως της μεμβράνης από τη φάση του εξωτερικού διαλύματος μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά εσφαλμένα αποτελέσματα στο συντελεστή κατανομής του συσθενούς ιόντος, κύρια στην περιοχή των μεγάλων αραιώσεων, ερευνήθηκε η πιθανότητα αποδόσεως του σημείου αναστροφής στις καμπύλες, που προκύπτουν από γραφική παράσταση του λογάριθμου Λ_{C1}^0 ως προς το λογάριθμο της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη, στην παραμονή πάνω στη μεμβράνη στοιβάδων εξωτερικού διαλύματος πάχους μέχρι 1 μm . Δοκιμάστηκαν, όπως φαίνεται στον πίνακα 10, διάφορες τιμές του πάχους l της στοιβάδας του εξωτερικού διαλύματος για τις μικρές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και υπολογίστηκαν οι διορθωμένοι συντελεστές κατανομής του συσθενούς ιόντος για κάθε περίπτωση. Όπως δείχνουν οι εστιγμένες γραμμές στο σχήμα 10, ακόμα και θεώρηση πάχους στοιβάδας ίσου προς 1 μm δεν αναιρεί την ύπαρξη του σημείου αναστροφής.

Εάν θεωρήσει κανείς ότι η μεμβράνη είναι ανομοιογενής και περιέχει πόρους διαφορετικής ακτίνας r ή διαφορετικές τοπικές πυκνότητες φορτίου σ ή και τα δύο, ο συντελεστής κατανομής του συσθενούς ιόντος, Λ_N , δίνεται από τη σχέση:

$$\Lambda_N(\sigma, r) = \sum_j f_j (\Lambda_{N_j}(\sigma_j, r_j)), \quad (83)$$

με f_j το κλάσμα της ολικής επιφάνειας, που καταλαμβάνεται, από πόρους ακτίνας r_j και πυκνότητας φορτίου σ_j . Μπορούμε να υπολογίσουμε τον Λ_N με βάση τις θεμελιώδεις εξισώσεις που ισχύουν για το πρότυπο της ισοδυναμικής επιφάνειας (26), (27), (28). Εάν για χάρη απλότητας δεχθούμε ότι έχουμε δύο είδη πόρων στη μεμβράνη ακτίνων r_1 και r_2 και πυκνοτήτων φορτίου σ_1 και σ_2 μετά από υπολογισμούς των Λ_{N_1} και Λ_{N_2} προκύπτουν οι καμπύλες του σχήματος 18. Οι υπολογισμοί έγιναν για $r=60 \text{ \AA}$ και $\overline{C}_F = 21.7 \text{ mmol/lit}$. Οι καμπύλες C, D, E, K αντιστοιχούν στην περίπτωση ύπαρξης δύο ειδών πόρων ακτίνων r_1 και r_2 ενώ οι καμπύλες G, H, L αντιστοιχούν στην περίπτωση ύπαρξης δύο διαφορετικών πυκνοτήτων φορτίου σ_1 και σ_2 . Οι καμπύλες K και αντιστοιχούν στην περίπτωση μικρών διαφορών στα r_j και σ_j αντίστοιχα. Για μεγάλη ανομοιογένεια στα r_j και σ_j παίρνουμε τις καμπύλες D και H στις οποίες παρατηρείται σημείο καμψής όπως και στις καμπύλες $\log \Lambda_{C1}^0$ ως προς $\log C$ σε υψηλές συγκεντρώσεις βαφής. Έτσι μπορεί κανείς να αποδώσει τη συμπεριφορά του συντελεστή κατανομής των συσθενών ιόντων στην πιθανή ύπαρξη ανομοιογένειας στη μεμβράνη, κύρια λόγω ανομοιογενούς βαφής.



log c — —

ΣΧΗΜΑ 18: Εξάρτηση από τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη του Λ_N , υπολογισμένου με βάση το υπόδειγμα της ισοδυναμικής επιφάνειας (εξισώσεις (26), (27), (28)) για $\bar{C}_F = 21.7 \text{ mmol/dm}^3$ (καμπύλες B-K) σε σύγκριση με το πρότυπο του ισοδυναμικού όγκου (για $K=1$, καμπύλη A): (α) η φάση της μεμβράνης ομοιογενής, με $\sigma = \frac{r\bar{C}_F}{F}$ για $r=60 \text{ nm}$ (καμπύλη B) και $r=40 \text{ nm}$ (καμπύλη F). (β) Η φάση της μεμβράνης ανομοιογενής, με $\sigma = \frac{r\bar{C}_F}{F}$, $r = f_1 r_1 + f_2 r_2 = 60 \text{ nm}$ (καμπύλες C, D, E, I), (γ) η φάση της μεμβράνης ανομοιογενής, με $r=60 \text{ nm}$, $\sigma = \frac{r\bar{C}_F}{F} = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$, όπου $f_1 = 1 - f_2 = 0.99$ (D), 0.98 (C), 0.96 (E), 0.92 (I), 0.90 (G, H), 0.1 (K). r_1 (σε nm) = 5.454 (D), 5.306 (C), 4.583 (E), 4.482 (I). r_2 (σε nm) = 80 (D), 40 (C, E), 20 (I). $\sigma_1/\sigma = 1.105$ (G), 1.109 (H), 0.9 (K). $\sigma_2/\sigma = 0.05$ (G), 0.02 (H), 0.111 (K). C σε mmol/dm^3 .

II. Δεδομένα διαπερατοτήτων

Οι συντελεστές διαπερατότητας P_{Na} και P_{Cl} των ιόντων Na^+ και Cl^- αντίστοιχα προσδιορίστηκαν από την εξίσωση (63) και διορθώθηκαν με βάση τις σχέσεις (64) και (65) (βλ. σελ. 59) για την ύπαρξη των οριακών στοιβάδων.

Από το σχήμα 19 καθίσταται σαφές ότι η διαπερατότητα των ιόντων Na^+ , P_{Na} , μειώνεται όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται και όταν η συγκέντρωση \bar{C}_F των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές μικραίνει, ενώ η συμπεριφορά του συντελεστή διαπερατότητας των ιόντων Cl^- εμφανίζεται εντελώς αντίθετη.

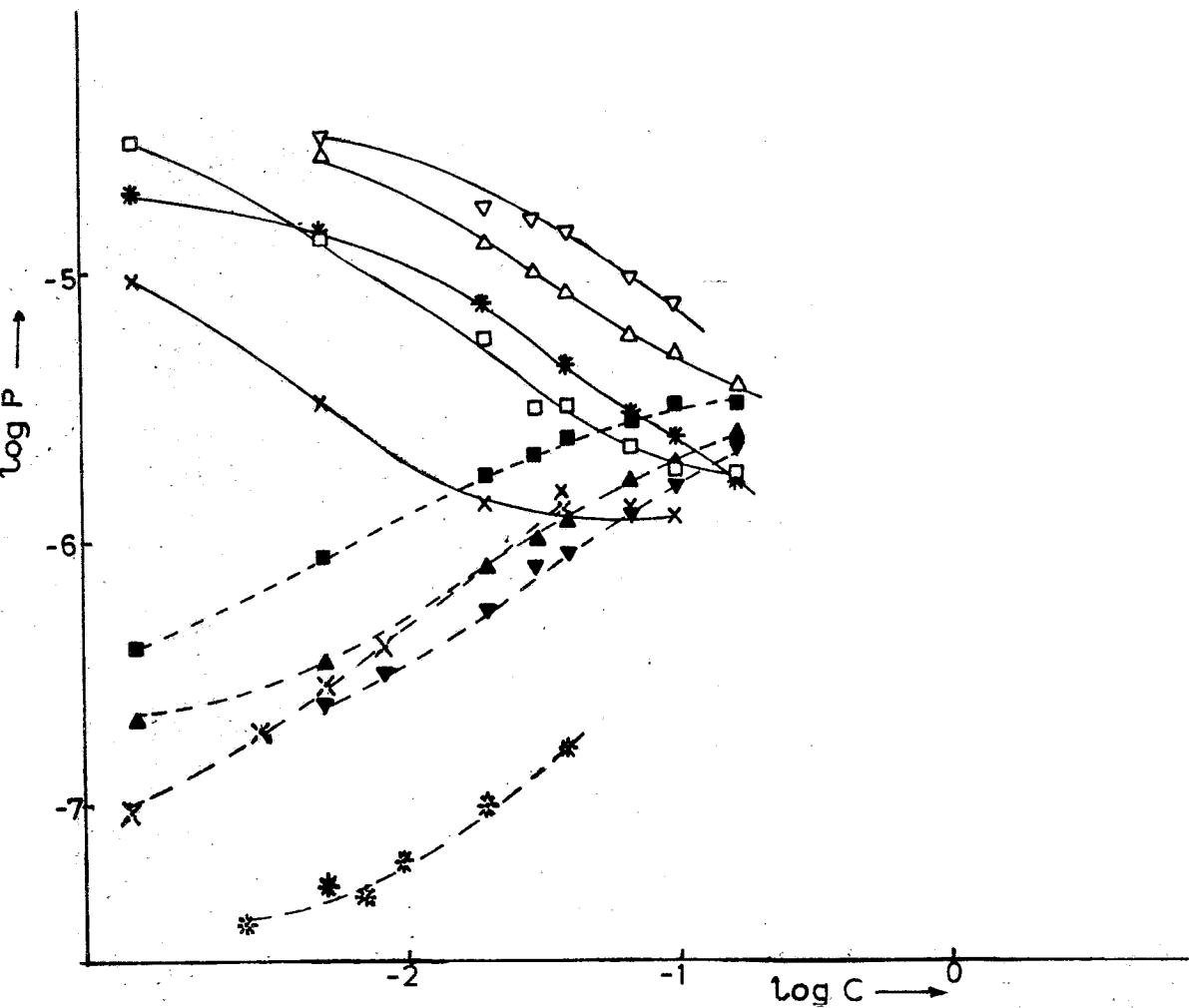
Οι συντελεστές αυτοδιαχύσεως D_{Na^+} και D_{Cl^-} των ιόντων Na^+ και Cl^- αντίστοιχα, υπολογίστηκαν από την εξίσωση:

$$D_i = P_i C_i / \bar{C}_i = P_i / \Lambda_i a_p \quad (84)$$

όπου \bar{C}_i είναι η συγκέντρωση του ιόντος i στη μονάδα όγκου (dm^3) υγρής μεμβράνης, Λ_i είναι ο συντελεστής κατανομής του ιοντικού είδους i και a_p το πορώδες της μεμβράνης

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 11 και το σχήμα 20, ο συντελεστής αυτοδιαχύσεως των ιόντων Na^+ , D_{Na^+} , αυξάνεται με τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, συμπεριφορά, που είναι σε πλήρη συμφωνία με ανάλογες παρατηρήσεις, που συναντώνται στη βιβλιογραφία^{59,60,61,62}, και ελαττώνεται αυξανόμενης συγκεντρώσεως \bar{C}_F των ιοντισμένων ομάδων στη μεμβράνη. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Dęspic και Hills⁶⁵ για ιόντα Na^+ σε πολυμεθακρυλικό οξύ, απουσία συσθενών ιόντων.

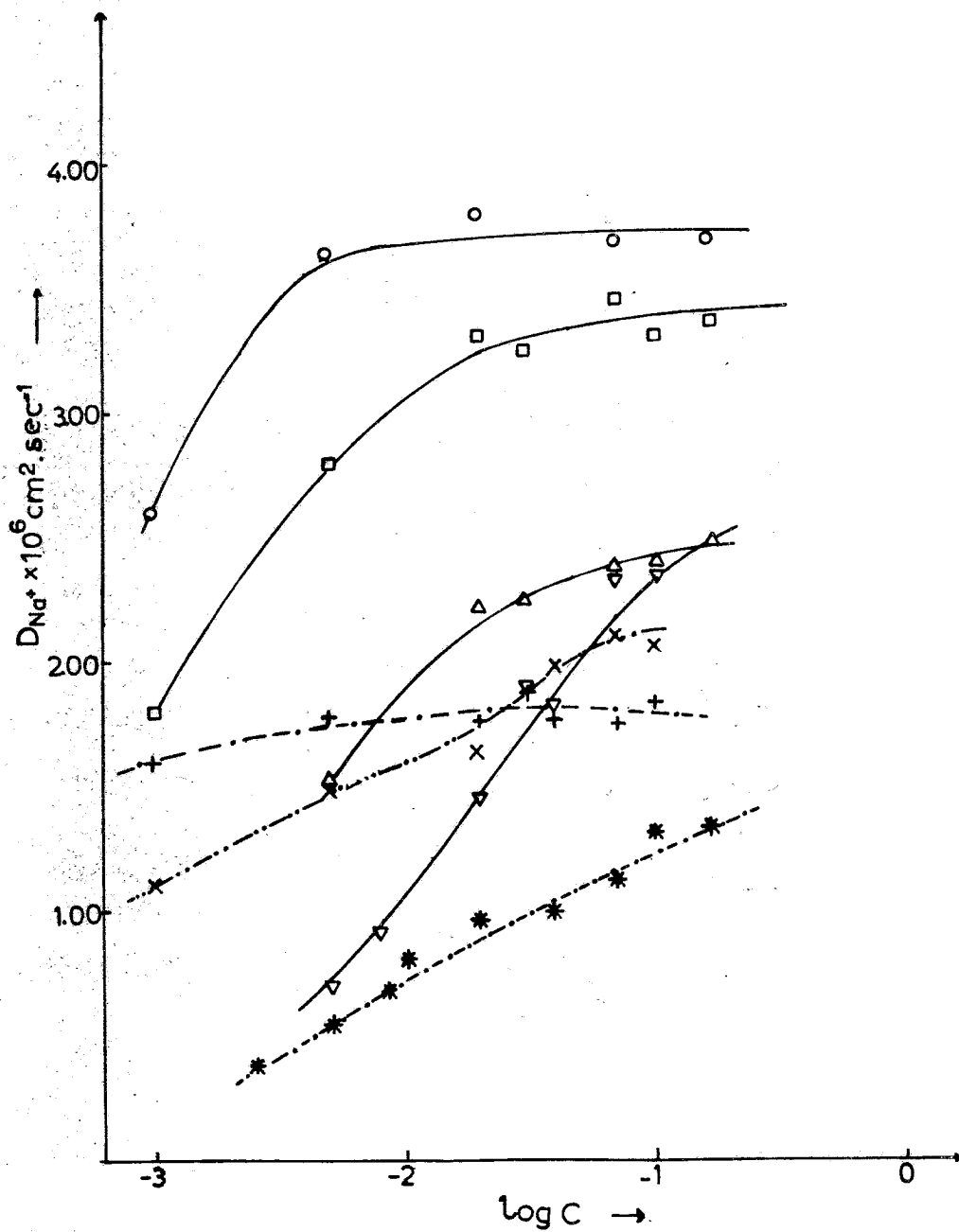
Η εξάρτηση του συντελεστή αυτοδιαχύσεως των ιόντων Cl^- , D_{Cl^-} , από τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται από τον πίνακα 11 και το σχήμα 21 μοιάζει μ'αυτήν που



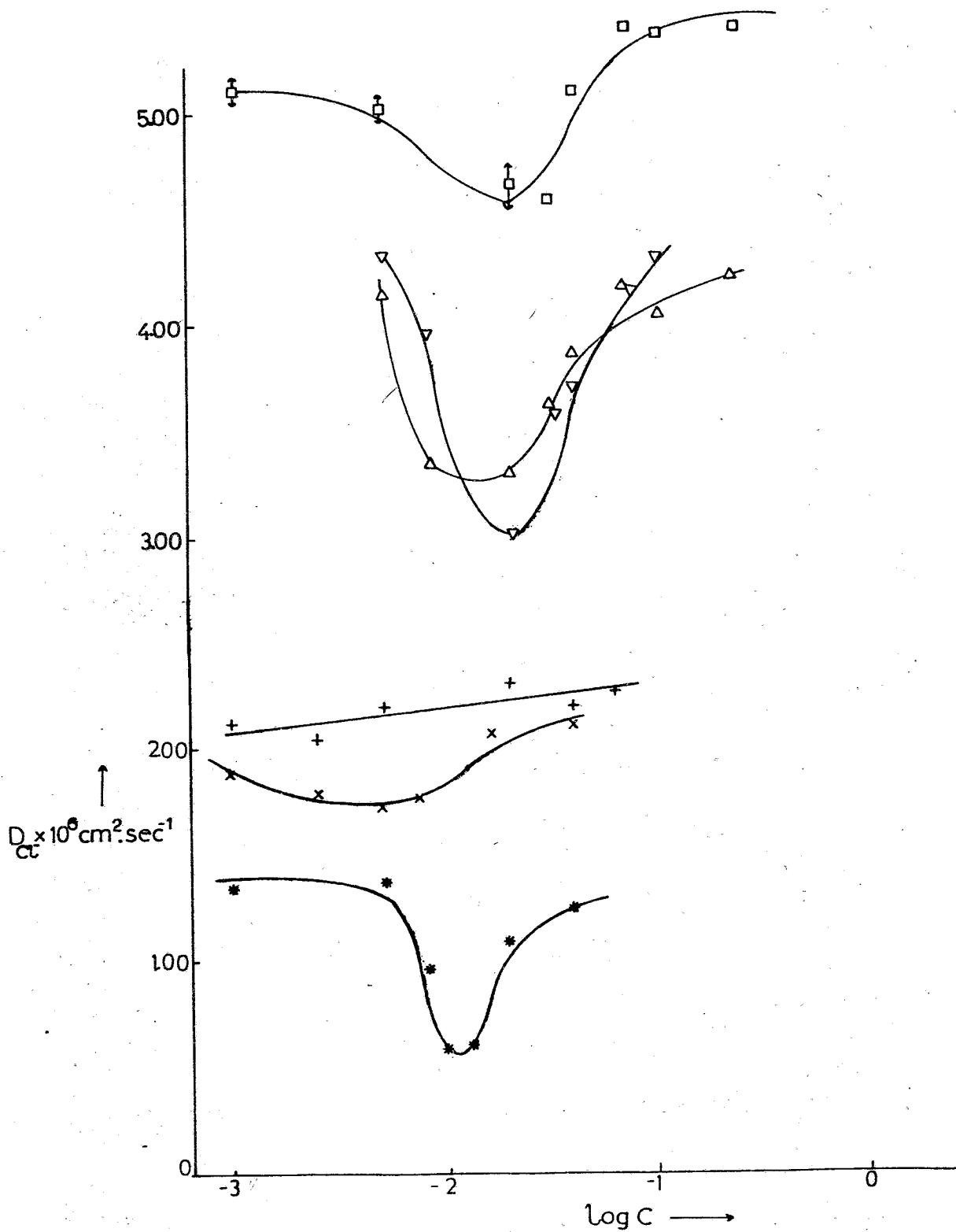
ΣΧΗΜΑ 19: Εξάρτηση του λογάριθμου των διαπερατοτήτων των ιόντων Na^+ (□, Δ, ∇, ×, * για τις μερίδες μεμβρανών A2, A3, A4, B2, B3 αντίστοιχα) και Cl^- (■, ▲, ▼, ✕, * για τις μερίδες A2, A3, A4, B2 και B3 αντίστοιχα) από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΕΩΣ ΙΟΝΤΩΝ ΝΑΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NaCl	ΜΕΡΙΔΑ Α1	ΜΕΡΙΔΑ Α2	ΜΕΡΙΔΑ Α3	ΜΕΡΙΔΑ Α4	ΜΕΡΙΔΑ Β1	ΜΕΡΙΔΑ Β2	ΜΕΡΙΔΑ Β3
	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}	D_{Na^+} D_{Cl^-}
	$\times 10^6 \frac{cm^2}{sec}$						
0.001	2.59	1.79 5.14			1.60 2.11	1.11 1.88	0.36 1.09
0.0025					2.07	1.79	
0.005	3.64	2.80 5.05	1.53 4.17	0.70 4.33	1.78 2.20	1.73	0.56 1.18
0.007							0.67 0.95
0.008			3.34	0.90 3.93		1.76	
0.010							0.81 0.55
0.0126							0.85 0.49
0.02	3.89	3.31 4.68	2.22 3.30	1.45 3.00	1.77 2.30	1.64 2.07	0.96 1.09
0.03		3.25 4.59	2.24 3.64	1.94 3.59	1.90		
0.04			1.94 3.87	1.83 3.72	1.78 2.20	2.00 2.11	0.98 1.24
0.07	3.68	3.44 5.39	2.37 4.19	2.38 4.20	1.76 2.16	2.11	1.11
0.10		3.31 5.41	2.41 4.04	2.47 4.34	1.84	2.05	1.34
0.17	3.67	3.36 5.39	2.48 4.22				1.32



ΣΧΗΜΑ 20: Εξάρτηση του συντελεστή αυτοδιαχύσεως των ιόντων Na^+ από τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.



ΣΧΗΜΑ 21: Εξάρτηση των συντελεστών διαχύσεως των ιόντων Cl^- από τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

παρατήρησαν οι Τσιμπούκης και Πετρόπουλος^{37,II} στο σύστημα: κυτταρίνη-ουσιαστικό χρώμα-διάλυμα NaCl, δηλαδή ο D_{Cl^-} περνάει από ένα ελάχιστο, που γίνεται πιο έντονο και μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη αυξανόμενης της συγκεντρώσεως \bar{C}_F των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές. Όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα (βλ. θεωρητικό μέρος III.2.α) στη βιβλιογραφία συναντώνται παρατηρήσεις, που αφορούν το συντελεστή διαχύσεως και δείχνουν αύξηση ή μείωσή του αυξανόμενης της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη, σε ορισμένες δε περιπτώσεις κάποια από τα δεδομένα υπαινίσσουνται την ύπαρξη ελάχιστου.

Η συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιαχύσεως τόσο των ιόντων Na^+ όσο και των ιόντων Cl^- στις μεμβράνες A και B είναι παρεμφερής: οι τιμές όμως των D_{Na^+} και D_{Cl^-} για τις μεμβράνες B (που προέρχονται από υδρόλυση φύλλων οξικής κικαρίτης) είναι μικρότερες από αυτές για τις μεμβράνες A. Το φαινόμενο αυτό μοιάζει λογικό εάν σκεφθεί κανείς ότι οι μεμβράνες B έχοντας μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό από τις A διαθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό σκελετικής ύλης στη μονάδα όγκου του πολυμερούς με αποτέλεσμα να ασκείται μεγαλύτερη μηχανική παρεμπόδιση στη διάχυση των ιόντων.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 11α ο λόγος των συντελεστών διαχύσεως των ιόντων Na^+ και Cl^- στην κυτταρίνη σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη προς τους αντίστοιχους σ'ελεύθερο διάλυμα ($D_{Na^+} = 13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁸⁰ και $D_{Cl^-} = 190 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$)⁸¹ είναι μικρότεροι από αυτούς που υπολογίζονται θεωρητικά από την εμπειρική σχέση (46), που πρότειναν οι Mackie και Meares για διογκωμένα πολυμερή, λόγω της παρεμποδιστικής δράσεως της μήτρας του πολυμερούς στην κίνηση των ιόντων, με την παραδοχή πάντα ότι τα ιόντα στη μεμβράνη είναι διαλυμένα στο νερό, που τη διογκώνει. Οι διαφορές μεταξύ $\tau_{περ} = (D_i/D_{oi})$ και $\tau_{θεωρ} = (D_i/D_{oi})_{θεωρ}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 11α. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΤΡΕΨΩΔΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΟΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΟΙ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ

ΜΕΡΙΔΑ	ΠΟΡΩΔΕΣ (α_p)	$\tau_{\text{θεωρητικό}}$	$\tau_{\text{Na}^+ \text{πειρ.}}$	$\tau_{\text{Cl}^- \text{πειρ.}}$
A1	0.716	0.311	0.282	
A2	0.716	0.311	0.255	0.284
A3	0.763	0.380	0.191	0.222
A4	0.714	0.308	0.182	0.255
B1	0.641	0.222	0.141	0.114
B2	0.616 0.567	0.198 0.149	0.162	0.111
B3	0.575	0.162	0.101	0.065

είναι μεγαλύτερες στις περιπτώσεις μεμβρανών με υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος λόγω των ισχυρών ιοντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαχεομένων ιόντων και υποστρώματος.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στη συμπεριφορά των συντελεστών διαχύσεως των ιόντων Na^+ και Cl^- αντιμετωπίστηκαν με βάση τα θεωρητικά πρότυπα, που θεωρήθηκαν και κατά την αντιμετώπιση των δεδομένων ροφήσεως:

II.1 Πρότυπο Ισοδυναμικού όγκου

Εάν η φάση του εσωτερικού διαλύματος θεωρηθεί όγκος σταθερού δυναμικού (βλ. Α.ΙΙ.2) και με την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν ιδιαίτερες αλληλεπιδράσεις για τα Na^+ και Cl^- αναμένεται η συμπεριφορά των συντελεστών διαχύσεώς τους ανάλογη μ' αυτήν σ' ελεύθερα υδατικά διαλύματα. Όπως είναι προφανές από την εξίσωση (84) στο συντελεστή διαχύσεως

μεταφέρονται όλα τὰ σφάλματα, που υπεισέρχονται στον συντελεστή κατανομής. Έτσι γίνεται απαραίτητη η διόρθωση του συντελεστή διαχύσεως με βάση όλες τις διορθώσεις, που έχουν γίνει και για το συντελεστή κατανομής (Βλ.Γ.Ι.1). Με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή για διάφορες τιμές των λόγων V_D/V_S (1.00, 0.96, 0.93, 0.90, 0.85) και V_D/V_S (1.00, 0.98, 0.90) υπολογίστηκαν οι διορθωμένες τιμές $D_{Na^+}^0$ και $D_{Cl^-}^0$ των συντελεστών διαχύσεως των ιόντων Na^+ και Cl^- . Μερικά παραδείγματα από τους υπολογισμούς αυτούς δίνονται στον πίνακα 12.

Παρ'όλες τις διορθώσεις λόγω του νερού στο πολυμερές που δεν δρά σαν διαλύτης για τα ιόντα και λόγω μόλυνσεως της φάσεως της μεμβράνης από τη φάση του εξωτερικού διαλύματος δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν τιμές των $D_{Na^+}^0$ και $D_{Cl^-}^0$ ανεξάρτητες της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη.

II.2 Πρότυπο ισοδυναμικού όγκου με την παραδοχή για μερική σύνδεση των κατιόντων με τις ιοντογόνες ομάδες

Εάν διατηρώντας το πρότυπο του ισοδυναμικού όγκου, με την παραδοχή ότι ένα ποσοστό των ιόντων Na^+ στη μεμβράνη είναι σταθερά συνδεδεμένο με τις ιοντογόνες ομάδες της (Βλ.Α.ΙΙ.4) ο συντελεστής διαχύσεως των ελεύθερων ιόντων Na^+ $D_{Na^+}^f$ (δηλ. αυτών που δεν συνδέονται με τις ιοντισμένες ομάδες) θα παρέχεται από τη σχέση:

$$D_{Na^+}^f = D_{Na^+}^0 \cdot \bar{c}_{Na^+}^f / \bar{c}_{Na^+}^0 \quad (85)$$

Ο $D_{Na^+}^f$ αναμένεται σχετικά σταθερός καθώς και ο συντελεστής διαχύσεως των ιόντων Cl^- , $D_{Cl^-}^0$. Έτσι για διάφορες τιμές

ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΠΡΟΤΥΠΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΑΔΟΧΗ ΓΙΑ ΜΕΡΙΚΗ ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΟΓΟΝΩΝ ΟΜΑΔΩΝ
ΜΕ ΤΑ ΙΟΝΤΑ ΝΑΤΡΙΟΥ

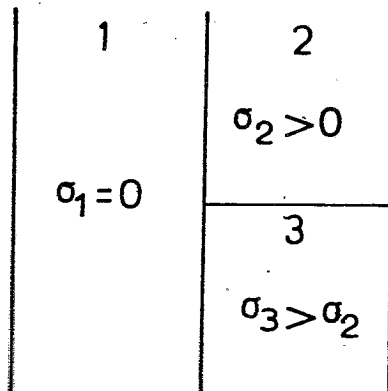
ΜΕΡΙΔΑ	K _{NaCl} ⁰	V _S /V	D _{Na⁺} × 10 ⁶ cm ² /sec (επίνω σειρές) και V _D /S	D _{Cl⁰} × 10 ⁶ cm ² /sec (κάτω σειρές)	5.29	5.37	4:78	
A2	0.70	0.93	0.95	6.25	6.39	6.50	5.06	5.05
				4.52	4.37	4.37	5.08	5.06
A2	0.90	0.93	0.90	4.65	4.83	4.93	4.05	3.69
				4.74	4.50	4.99	5.17	5.10
				5.46	5.16	4.80	4.60	4.63
				4.07	4.21	4.32	4.38	4.09
				6.18	5.81	5.40	5.14	5.19
				4.08	4.24	4.36	4.44	4.16
A4	0.70	0.93	0.95	8.35	9.45	9.64	7.85	6.99
				1.97				
				8.45	3.25	3.74	4.17	4.73
A4	0.70	0.93	0.90	(-1.13)	6.84	8.14	7.30	6.59
				(8.42)	3.98	4.33	4.50	5.03
Συγκέντρωση				0.008	0.02	0.03	0.07	0.10
				0.001	0.005	0.09	0.07	0.10

των λόγων V_S/V (1.09, 0.96, 0.93, 0.90, 0.85) και V_D/V_S (1.00, 0.98, 0.96, 0.90) και της ποσότητας $K_{NaCl}^o = \Lambda_{Na}^o \cdot \Lambda_{Cl}^o$ υπολογίστηκαν οι τιμές των $D_{Na^+}^f$ και $D_{Cl^-}^o$. Ενδεικτικά στον πίνακα 13 δίνονται μερικές τιμές των $D_{Na^+}^f$ και $D_{Cl^-}^o$, που προέκυψαν χρησιμοποιώντας μερικές από τις σταθερές K_{Na}^B , που δίνονται στον πίνακα 5. Είναι προφανές ότι οι τιμές του $D_{Na^+}^f$ και πάλι δεν είναι σταθερές, είναι όμως σταθερότερες από αυτές, που προκύπτουν με βάση το πρότυπο του ισοδυναμικού όγκου.

II.3 Υπόδειγμα μεταβλητού όγκου Donnan

Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο οι Τσιμπούκης και Πετρόπουλος χρησιμοποιώντας την εξίσωση (50) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά των συντελεστών διαχύσεως σε χαμηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη απαιτεί την παραδοχή υπάρξεως αφορτιστων ή/και ασυνήθιστα πλατιών καναλιών στη μεμβράνη^{37, II} (βλ. A.III.2α).

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά όμως των D_{Na^+} και D_{Cl^-} μπορεί ποιοτικά να ερμηνευθεί μ' ένα πολύ απλούστερο πρότυπο, σύμφωνα με το οποίο στη μεμβράνη υπάρχουν τριών ειδών πόροι, διαφορετικών πυκνοτήτων (αρνητικού) φορτίου $\sigma_1=0$, $\sigma_2>0$ και $\sigma_3>\sigma_2$, διατεταγμένοι παράλληλα, όπως φαίνεται στο σχήμα. Εάν με $P_1, \Lambda_1, P_2, \Lambda_2$ και P_3, Λ_3 συμβολισθούν οι συντελεστές διαπερατότητας και κατανομής για τους πόρους 1, 2 και 3, σύμφωνα με την προτεινόμενη διάταξη η συνολική διαπερατότητα P θα παρέχεται από τη σχέση:



$$P = P_1 + P_{2,3} \quad (86)$$

Η διαπερατότητα $P_{2,3}$ δίνεται από τη σχέση

$$\frac{1}{P_{2,3}} = \frac{1}{P_2} + \frac{1}{P_3} \Rightarrow P_{2,3} = \frac{P_2 \cdot P_3}{P_2 + P_3} \quad (87)$$

Ο συνολικός συντελεστής κατανομής Λ δίνεται από τη σχέση:

$$\Lambda = \frac{1}{2} (\Lambda_2 + \Lambda_3) + \Lambda_1 \quad (88)$$

Στην περίπτωση κάθε ιόντος θεωρούνται τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη:

(α) Όσον αφορά τα ιόντα Cl^- :

(i) σε κάποια πολύ υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη:

$$\Lambda_1 \cong \Lambda_2 \cong \Lambda_3, \quad 2P_1 = P_2 = P_3.$$

$$\text{Τότε } P = P_1 + \frac{P_1^2}{2P_1} = 2P_1$$

$$\text{και } \Lambda = 2\Lambda_1 \text{ και κατά συνέπεια } D = \frac{2P_1}{2\Lambda_1} = D_1$$

(ii) σε κάποια ενδιάμεση συγκέντρωση ηλεκτρολύτη τέτοια ώστε:

$$\Lambda_3 \cong 0, \quad \Lambda_1 \cong \Lambda_2, \quad P_3 \cong 0 \text{ και } P_2 \cong 2P_1$$

θα ισχύει:

$$\Lambda = \Lambda_1 + \frac{1}{2} \Lambda_1, \quad P = P_1 \text{ και } D = \frac{P}{\Lambda} = \frac{2P_1}{3\Lambda_1} = \frac{2}{3} D_1$$

(iii) σε κάποια πολύ χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη:

$$\Lambda_2 \cong \Lambda_3 \cong 0, \quad \Lambda = \Lambda_1, \quad P_2 \cong P_3 \cong 0 \text{ και } P = P_1.$$

Κατά συνέπεια με βάση τα παραπάνω:

$$D = \frac{P_1}{\Lambda_1} = D_1$$

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το απλό αυτό υπόδειγμα ερμηνεύει ποιοτικά τη συμπεριφορά των συντελεστών διαχύσεως των ιόντων Cl^- (δηλ. την εμφάνιση ελάχιστου).

(β) Όσον αφορά τα ιόντα Na^+ :

(i) σε κάποια χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη θα ισχύει $\Lambda_1 \cong \Lambda_2 \cong \Lambda_3$ και $2P_1 \cong P_2 \cong P_3$. Έτσι, και πάλι όπως και στην περίπτωση των ιόντων Cl^- προκύπτει ότι $D = D_1$

(ii) σε μια ενδιάμεση συγκέντρωση ηλεκτρολύτη τέτοια ώστε:

$$\Lambda_3 \cong 10\Lambda_2, \Lambda_2 \cong \Lambda_1, P_3 \cong 10P_2, P_2 \cong 2P_1, \text{ ισχύει:}$$

$$\Lambda = \frac{1}{2} \times 11\Lambda_1 + \Lambda_1 = \frac{13}{2} \Lambda_1 \text{ και}$$

$$P = P_1 + \frac{10P_2^2}{11P_2} = P_1 + \frac{10}{11} P_2 = \frac{31}{11} P_1$$

$$\text{και ο συντελεστής διαχύσεως } D = \frac{P}{S} \cong \frac{1}{2} D_1$$

(iii) σε κάποια πολύ αραιή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη:

$$\Lambda_3 \cong 10\Lambda_2, \Lambda_2 \cong 10\Lambda_1, P_3 \cong 10P_2 \text{ και } P_2 \cong 10P_1$$

Τότε:

$$\Lambda = \frac{11}{2}\Lambda_2 + \Lambda_1 = \frac{111}{2} \Lambda_1 \text{ και}$$

$$P = P_1 + \frac{10}{11} P_2 = \frac{101}{2} P_1$$

Έτσι ο συντελεστής διαχύσεως D θα ισούται με:

$$D = \frac{P}{S} \cong \frac{1}{5} D_1$$

Όπως δείχνουν οι πιο πάνω υπολογισμοί το απλό θεωρητικό υπόδειγμα, που δοκιμάστηκε ερμηνεύει ποιοτικά και τη συμπεριφορά των ιόντων Na^+ .

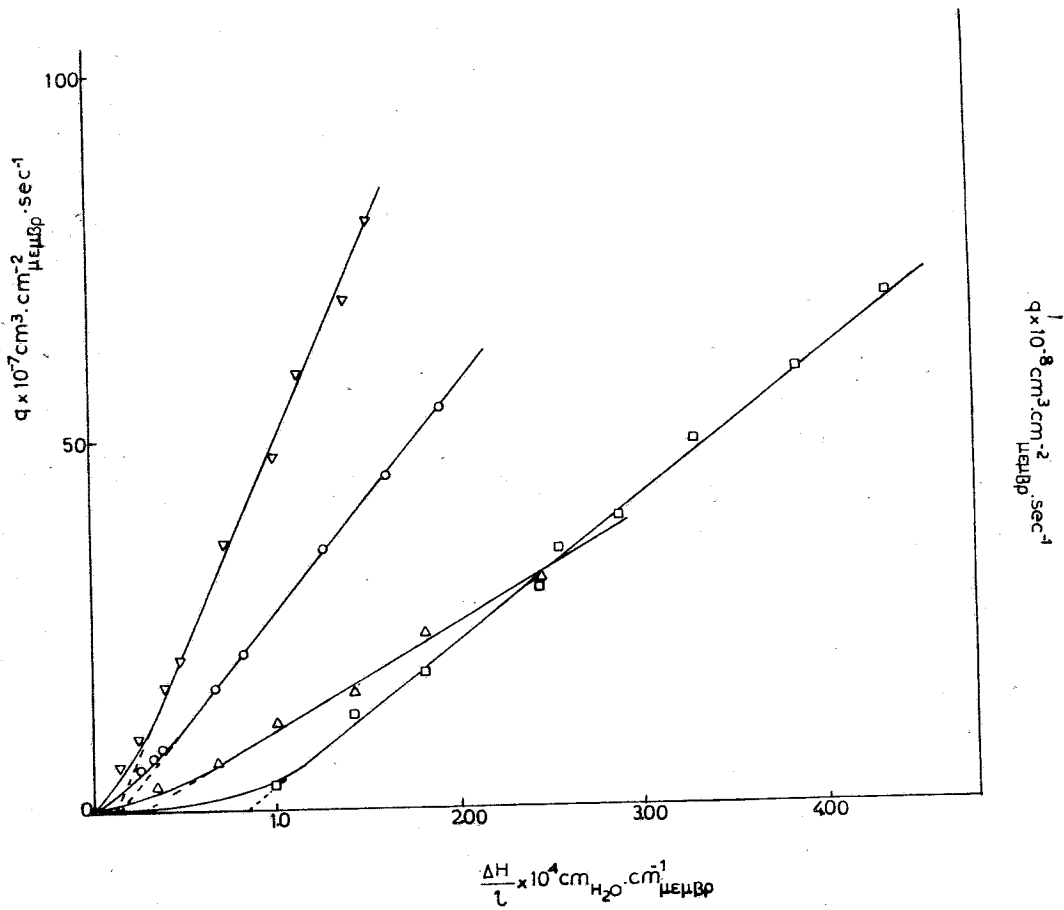
III. Αυτοδιάχυση νερού μέσα από μεμβράνες κυτταρίνης και υδραυλικές αγωγιμότητες αυτών.

Οι μεμβράνες του συντελεστή διαχύσεως ενός ουδέτερου ηλεκτρικά και απλού μόριου, όπως το νερό, σε μεμβράνες κυτταρίνης κρίθηκαν σκόπιμες αφενός μεν για να μελετηθεί η διέλευση σ'ένα ιοντοανταλλακτικό πολυμερές όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικής φύσεως μεταξύ διαχύτη και υποστρώματος, αφετέρου δε γιατί σε συνδυασμό με μετρήσεις υδραυλικών διαπερατοτήτων (ροής νερού κάτω από βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως) είναι δυνατό να οδηγήσουν σε εκτίμηση της μέσης υδραυλικής ακτίνας των πόρων.

Μετρήθηκαν οι συντελεστές αυτοδιαχύσεως νερού και οι υδραυλικές αγωγιμότητες σε μεμβράνες των μερίδων Α1, Β1, Γ και Δ, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας του υποστρώματος σε νερό.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 22 η ροή νερού και κατά συνέπεια η υδραυλική διαπερατότητα των μεμβρανών αυξάνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητάς τους σε νερό.

Από το σχήμα 22, που δείχνει την εξάρτηση της ροής νερού μέσα από τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειάς της και ανά μονάδα χρόνου σαν συνάρτηση της βαθμίδας υδροστατικής πίεσεως προκύπτει ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν ενισχύουν τη θεωρία περί υπάρξεως κατωφλίου βαθμίδας υδροστατικής πίεσεως, δηλ. δεν μοιάζει να απαιτείται μια ελάχιστη βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως για να αρχίσει ροή. Μόλις εφαρμοσθεί βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως στη μεμβράνη η ροή νερού φαίνεται να αρχίζει αμέσως, αλλά η σχέση μεταξύ αυτής και της βαθμίδας πίεσεως αρχικά δεν είναι γραμμική. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με αυτή των D. Hilel και S. Gairol⁸⁴ σε μεμβράνες Cellophane. Η αποκατάσταση της γραμμικότητας μεταξύ ροής και βαθμίδας υδροστατικής πίεσεως γίνεται σε χαμηλότερες βαθμίδες αυξανόμενης της περιεκτικότητας



ΣΧΗΜΑ 22: Εξάρτηση της ροής νερού σε μεμβράνες κυτταρίνης από τη βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως: μερίδα Α1 (ο), μερίδα Β1 (□), μερίδα Γ (∇), μερίδα Δ (Δ).

ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΕΩΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

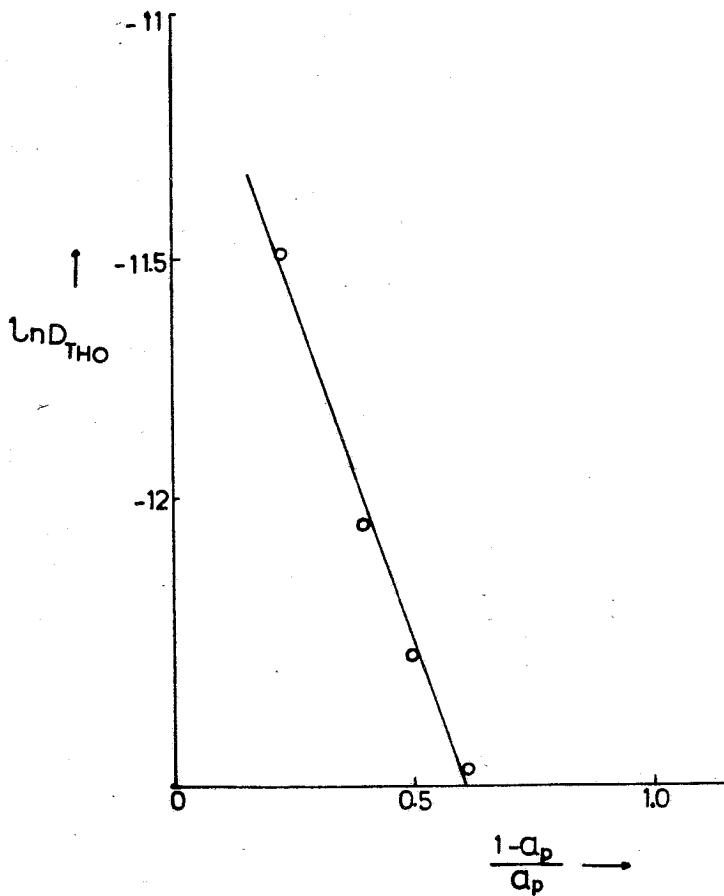
ΜΕΡΙΔΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ H ₂ O (% σε ξηρή κυττ. βόσση)	ΠΟΡΩΔΕΣ	D _{THO} × 10 ⁶ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	$\tau_{\theta\epsilon\omega\rho}$	$\tau_{\pi\epsilon\lambda\rho} = \frac{D_{\text{THO}}}{D_{\text{O}}}$	K × 10 ⁶ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec atm}}$	g	r (Å)
A1	172	0.716	5.86	0.311	0.240	0.351	78	34
B1	89	0.620	3.55	0.201	0.147	0.018	10	8
Γ	223	0.809	10.36	0.461	0.424	0.544	150	51
Δ	115	0.676	4.40	0.261	0.193	0.156	29	20

νερού στη μεμβράνη. Συγκεκριμένα η γραμμικότητα αποκαθίσταται για τιμές στήλης νερού 14 cm, 33.5 cm, 11 cm, 17 cm για τις μεμβράνες A1, B1, Γ και Δ αντίστοιχα.

Ανάλογη με τη συμπεριφορά των υδραυλικών διαπερατοτήτων μεταβαλλόμενης της περιεκτικότητας σε νερό του υποστρώματος είναι (βλ. πίνακα 14) και η συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιαχύσεως τριτιωμένου νερού.

Έλεγχος συμφωνίας του λόγου $\tau_{\text{πειρ}} = \frac{D_{\text{THO}}}{D_0}$, που προκύπτει πειραματικά από τα πειράματα αυτοδιαχύσεως (D_0 ο συντελεστής αυτοδιαχύσεως τριτιωμένου νερού στο νερό, ίσος με $24.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)⁸² μ'αυτόν, που προκύπτει θεωρητικά από την εμπειρική σχέση (46), που πρότειναν οι Mackie και Meares για πολυμερή υψηλής διογκώσεως δείχνει ότι οι συντελεστές στρεψώδους $\tau_{\text{πειρ}}$, που προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα υπολείπονται τη θεωρητική κατά ποσοστά, που μειώνονται αυξανόμενης της περιεκτικότητας των μεμβρανών σε νερό· γενικά μπορεί να πεί κανείς ότι τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά προλεγόμενα.

Εισάγοντας τα πειραματικά δεδομένα αυτοδιαχύσεως τριτιωμένου νερού στην εξίσωση (47), στην οποία κατέληξαν οι Yasuda, Lamaze και Peterlin⁸⁵ για πολυμερή υψηλής διογκώσεως, θεωρώντας ότι στη μεμβράνη δεν υπάρχουν πόροι σταθερού μεγέθους και σχήματος και με βάση τη θεωρία του ελεύθερου όγκου, παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ $\ln D_{\text{THO}}$ και της ποσότητας $\frac{1-a}{a} p$ (βλ. σχήμα 23), η οποία προλέγεται από τη σχέση (47), η δε τεταγμένη επί την αρχή των αξόνων, που από τη σχέση (47) ισούται με $\ln D_0$, δίνει τιμή που αντιστοιχεί σε $D_0 = 19.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, η οποία υπολείπεται της θεωρητικής κατά 18%. Φαίνεται δηλαδή να υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων αυτοδιαχύσεως και των θεωρητικά προλεγόμενων. Ο παράγοντας g, που εισήγαγαν οι Thau, Bloch και Kedem⁶⁸ υπολογίσθηκε, για τις διάφορες μεμβράνες, που μελετήθηκαν, με



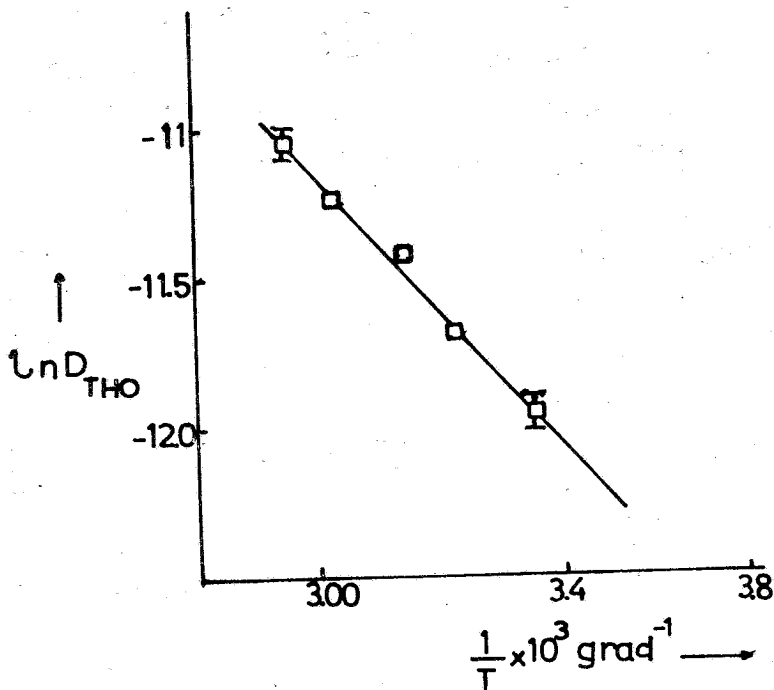
ΣΧΗΜΑ 23: Συμφωνία πειραματικών δεδομένων αυτοδιαχύσεως ΤΗΟ σε διάφορες μεμβράνες κυτταρίνης με την εξίσωση (48).

την παραδοχή ότι ο γεωμετρικός παράγοντας K_D , που υπεισέρχεται στην αυτοδιάχυση ισούται με το γεωμετρικό παράγοντα K_V , που εκφράζει την πολυπλοκότητα των πόρων της μεμβράνης σε σύγκριση μ'ένα απλό κυλινδρικό τριχοειδές ακτίνας r . Ο παράγοντας g αυξάνεται, όπως άλλωστε αναμένεται, αυξανόμενης της περιεκτικότητας του υποστρώματος σε νερό, η δε τιμή του ($g=78$) για τις άβαφες μεμβράνες κυτταρίνης αναγεννημένης με τη μέθοδο της βισκόζης (Cellorhane) (μερίδα A1) συμφωνεί μ'αυτήν, που δίνουν οι Thau, Bloch και Kedem⁶⁸ για ανάλογου τύπου μεμβράνες ($g=80$). Από τον παράγοντα g με βάση τη σχέση (56) υπολογίστηκε η μέση ισοδύναμη ακτίνα πόρων για τις μεμβράνες, που μελετήθηκαν. Η τιμή, που προκύπτει κατ'αυτόν τον τρόπο είναι της αυτής τάξεως μεγέθους με αυτήν που υπολογίζεται από τα δεδομένα ροφήσεως (στην περίπτωση των μεμβρανών A1 η ακτίνα που υπολογίζεται με βάση τα δεδομένα αυτοδιαχύσεως και ιξώδους ροής ισούται με το μισό αυτής, που υπολογίζεται από τα δεδομένα ροφήσεως). Η συμφωνία αυτή πρέπει να θεωρηθεί ικανοποιητική, δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά πρότυπα και εάν ληφθεί υπόψη το απόλυτο των υποδειγμάτων αυτών.

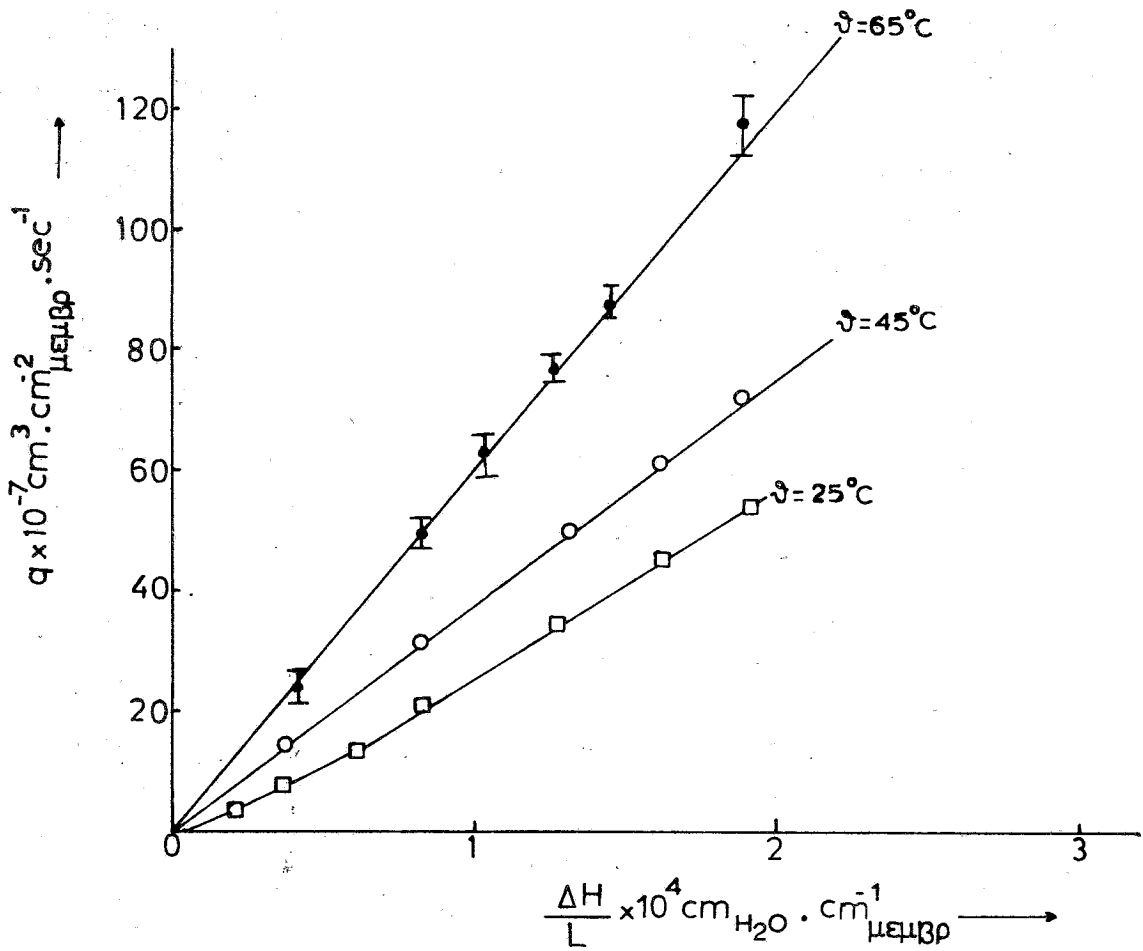
Η ενέργεια ενεργοποίησεως διαχύσεως τριτιωμένου νερού σε μεμβράνες κυτταρίνης (μερίδα A) υπολογίστηκε από τη σχέση $D = K e^{-E_a/RT}$, όπου D ο συντελεστής αυτοδιαχύσεως, K σταθερά, E_a η ενέργεια ενεργοποίησεως, T η απόλυτη θερμοκρασία και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (σχ. 24) και βρέθηκε ίση με 4.7 ± 0.3 Kcal/mol, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησεως για το ίδιο φαινόμενο στο νερό βρέθηκε ίση με 4.4 ± 0.3 Kcal/mol⁸².

Η ενέργεια ενεργοποίησεως ιξώδους ροής νερού σε μεμβράνες κυτταρίνης A υπολογίστηκε, με τον τρόπο που αναφέρεται πιο πάνω, ίση με 5.1 ± 0.4 Kcal/mol, τιμή κάπως μεγαλύτερη, αλλά συγκρίσιμη με την τιμή που υπολογίζεται για το ίδιο φαινόμενο στο νερό (από τη σχέση μεταξύ $\ln \eta/T$ και $1/T$,

όπου η το ιξώδες του νερού και T η απόλυτη θερμοκρασία) ίση με $4.6 \text{ Kcal/mol}^{82}$. Οι τιμές της E_a για αυτοδιάχυση και ιξώδη ροή νερού στο νερό είναι παραπλήσιες, φαινόμενο που είναι σε συμφωνία με την άποψη του Eyring⁸⁵ για βασική ταυτότητα του μηχανισμού ενεργοποίησεως των δύο φαινομένων. Οι τιμές της E_a για αυτοδιάχυση THO και ιξώδη ροή σε μεμβράνες κυτταρίνης, όντας συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες για τα δύο φαινόμενα στο νερό, δείχνουν ότι δεν υπάρχει διαφορά του μηχανισμού ενεργοποίησεως για τη διάχυση και την ιξώδη ροή στη μεμβράνη και στο νερό.



ΣΧΗΜΑ 24: Εξάρτηση του $\ln D_{\text{THO}}$ από το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας.



ΣΧΗΜΑ 25: Ροή νερού σε μεμβράνες κυτταρίνης κάτω από βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως σε διάφορες θερμοκρασίες [25°C (□), 45°C (○), 65°C (●)].

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η συμπεριφορά ροφήσεως στην ισορροπία των ιόντων Na^+ και Cl^- σε μεμβράνες κυτταρίνης αναγεννημένης με τη μέθοδο της βισκόζης και κυτταρίνης προερχόμενης από μεθανόλυση οξικής κυτταρίνης, άβαφες και βαμμένες με το δισουλφονικό χρώμα αντιδράσεως Procion Yellow HA σε διάφορες συγκεντρώσεις χρώματος. Τα δεδομένα ροφήσεως για τα συστήματα: Κυτταρίνη αναγεννημένη με τη μέθοδο της βισκόζης-χρώμα αντιδράσεως-διάλυμα NaCl και κυτταρίνη προερχόμενη από μεθανόλυση οξικής κυτταρίνης-χρώμα αντιδράσεως-διάλυμα NaCl σε γενικές γραμμές συμφωνούν μεταξύ τους καθώς και με τα δεδομένα για το σύστημα: κυτταρίνη αναγεννημένη με τη μέθοδο της βισκόζης-συστατικό τετρασουλφονικό χρώμα-διάλυμα NaCl , που έχει μελετηθεί στο παρελθόν. Το πρότυπο του ισοδυναμικού όγκου-απλή θεωρία Donnan για μια ακόμη φορά δείχθηκε ικανό μόνο για ποιοτική περιγραφή τέτοιων συστημάτων, ακόμα και με την παραδοχή για μερική σύνδεση των ιοντογόνων ομάδων του πολυμερούς με τα ιόντα Na^+ . Αντίθετα, το υπόδειγμα του μεταβλητού όγκου Donnan δείχθηκε μια πιο ικανοποιητική περιγραφή τέτοιων συστημάτων. Επίσης από τα δεδομένα ροφήσεως εκτιμήθηκε η μέση ακτίνα των πόρων των μεμβρανών, που μελετήθηκαν.

Αντιμετωπίζοντας τα δεδομένα ροφήσεως του συσθενοούς ιόντος (Cl^-) με βάση το πρότυπο του Glueckauf εξετάσθηκε η πιθανότητα λανθασμένου μέχρι τώρα υπολογισμού των συντελεστών ανομοιογένειας λόγω της ανακριβούς παραδοχής για σταθερότητα της συγκεντρώσεως των ιοντισμένων ομάδων στο πολυμερές συναρτήσει της συγκεντρώσεως ηλεκτρολύτη.

Εξάλλου με βάση υπολογισμούς βασιζόμενους στο πρότυπο της ισοδυναμικής επιφάνειας δείχθηκε η δυνατότητα αποδόσεως σε ανομοιογενή μεμβράνη της συμπεριφοράς του λογάριθμου του συντελεστή κατανομής των ιόντων Cl^- με τη συγκέντρωση

ηλεκτρολύτη στις υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος στη μεμβράνη.

Μελετήθηκε επίσης η συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιαχύσεως των ιόντων Na^+ και Cl^- με τη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη σε διάφορες συγκεντρώσεις χρώματος και στα δύο είδη μεμβρανών, παρατηρήθηκε δε παραπλήσια συμπεριφορά με αυτήν του συστήματος κυτταρίνη-συστατικό χρώμα-διάλυμα NaCl . Προτάθηκε ένα απλούστατο πρότυπο βασιζόμενο στην ύπαρξη πόρων στη μεμβράνη διαφορετικών πυκνοτήτων φορτίου, το οποίο ερμηνεύει ποιοτικά τη συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιαχύσεως των ιόντων Na^+ και Cl^- .

Μελετήθηκαν ακόμα οι υδραυλικές διαπερατότητες καθώς και οι συντελεστές αυτοδιαχύσεως τριτιωμένου νερού σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας των μεμβρανών σε νερό, με συνδυασμό δε των δεδομένων εκτιμήθηκε η μέση υδραυλική ακτίνα των πόρων.

Τέλος από μετρήσεις της ενέργειας ενεργοποιήσεως αυτοδιαχύσεως τριτιωμένου νερού και ρούς νερού κάτω από βαθμίδα υδροστατικής πίεσεως στις μεμβράνες κυτταρίνης δεν φάνηκε να υπάρχουν διαφορές στο μηχανισμό ενεργοποιήσεως των δύο φαινομένων στις μεμβράνες και στο νερό.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

- (1) J. Honeyman, ed.: Recent Advances in the Chemistry of cellulose and Starch (α) ch. 2; (β) ch. 6; (γ) ch. 3
- (2) R.K. Christensen and H.W. Gietz: The cellulose/water relationship. Consolidation Paper. Web Trans. Symp., Cambridge, England I, 59 (1965).
- (3) J.W. McBain and S.S. Kistler: Membranes for high pressure ultrafiltration. Trans. Far. Soc. 26, 157 (1930).
- (4) Frey-Wyssling: Naturwiss., 25, 79 (1937).
- (5) T. Vickerstagg: The Physical Chemistry of Dyeing. ch. VI. Oliver and Boyd (1950).
- (6) R. Nelson and D. Oliver: Study of cellulose structure and its relation to reactivity. J. Pol. Sci. C 36, 305 (1971).
- (7) B.I. Nemade, S.R. Sivaraya Iyer and R. Jayaram: Measurement of the internal surface area of viscose fibers by negative adsorption of chloride ions. Text. Res. J. 40, 1050 (1970).
- (8) S.R. Sivaraya Iyer and N.T. Baddi: Studies in the mechanism of dyeing cellulose with direct dyes. Proc. Seminar contributions chemistry synthetic dyes and mechanism of dyeing. Bombay Univ., 1966.
- (9) S.R. Sivaraya Iyer and R. Jayaram: Zeta potential studies in cellulose fibre-aqueous electrolyte solution systems. J. Soc. Dyers Col. 86, 338 (1971).
- (10) The Science and Technology of Polymer Films. ed. O.J. Sweeting (Interscience Publishers), Vol. I, Ch. 4.
- (11) G. Jayme and K. Balser: Electron. Optical Studies on Viscose Films. Second International Symposium on Viscose technical questions. Stockholm 2-4 October, (1967), p. 4:1.
- (12) H.A. Pearse, D.J. Priest, R.J. Shimell and A.G. White: The Structure of Cellulose Films Tappi, Vol. 46, No. 10, 622 (1963).

- (13) O. Ant Wuorinen and A. Visapaa: Titration studies on cellulose I. The base-binding capacity of cellulose at different pH levels. *Paperi ja Puu* 49, 737, 801 (1967).
- (14) F. Helfferich: Ion Exchange (α) § 5.3 (β) § 4.4, McGraw Hill, 1962.
- (15) G.F. Davidson: The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. III. Ion exchange reactions with various cations. *Shirley Instr. Memoirs* 21, 69 (1947).
- (16) A. Sutzer, E. Bandel, M. Flitman and M. Joseph: Cellulose-based permselective membranes. *Negev Inst., Beersheva, Israel, C.A.* 78, 125993t (1973).
- (17) R.H. Peters: *Textile Chemistry. Volume III.* pp. 581-646 (Elsevier Scientific Publishing Company).
- (18) H.P. Gregor: *J. Amer. Chem. Soc.* 13, 642 (1951).
- (19) Θ. Γιαννακόπουλου: "Χημική Θερμοδυναμική", Αθήνα (1974).
- (20) E.A. Guggenheim: *Thermodynamics* North Holland Pub. Co., (1967).
- (21) R. McGregor and P.W. Harris: The Sorption of Ions by Polyamides. *J. Appl. Pol. Sci.* 14, pp. 513-522 (1970).
- (22) E.A. Guggenheim: *J. Phys. Chem.* 33, 842 (1929).
- (23) Y. Kobatake, K. Kurihara and N. Kamo: in *Surface Electrochemistry*, ch. I. ed.: T. Takamura and A. Kozawa (Japan Scientific Society Press), (1978).
- (24) S.M. Neale and P.T. Standring: The measurement of Donnan potentials with cellulose and aqueous solutions. *Proc. Roy. Soc. A*213, 530 (1952).
- (25) S.R. Sivaraya Iyer and R. Jayaram: Studies on the Donnan potential in systems containing cellulose and aqueous electrolyte solutions. *J. Soc. Dyers Col.* 73, 398 (1970).

- (26) M.L. Wright: Membrane potentials for Keratin and Cellophane and the Meyer-Teorell Theory. *J. Phys. Chem.* 58, 50 (1954).
- (27) J. Farrar and S.M. Neale: The distribution of ions between cellulose and solutions of electrolytes. *J. Colloid Sci.* 7, 186 (1952).
- (28) M. Moncrieff-Yeates and H. White: Cellulose with simple salt solutions and with dyebaths. *Adv. Chem. Phys.*, vol. 21, Prigogine I. and Rice S., eds. Wiley-Interscience, 1971.
- (29) R. McGregor and K.H. Ezuddin: The distribution of dye and inorganic ions between cellulose films and aqueous solutions. *J. Appl. Pol. Sci.* 18, 629 (1974).
- (30) Y. Kobatake and N. Kamo: *Prog. Polym. Sci., Japan*, 5, 257 (1973).
- (31) M.G.T. Shone: Uptake of electrolytes by a cation exchange resin. *Trans. Faraday Soc.*, 58, 805 (1962).
- (32) L. Lazare, B.R. Sundheim and H.P. Gregor: A model for cross-linked polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.* 60, 641 (1956).
- (33) R.K. Schofield and O. Talibuddin: Measurement of internal surface by negative adsorption. *Disc. Faraday Soc.* 3, 51 (1948).
- (34) L. Dresner: A variational principle for the Poisson-Boltzmann equation. Activity coefficient of a salt in a charged microcapillary. *J. Phys. Chem.* 67, 2333 (1963).
- (35) J.T.G. Overbeek: The Donnan equilibrium, *Progr. Biophys. Biophys. Chem.*, 6, 57 (1956).
- (36) B.W. Ninham and V.A. Parsegian: Electrostatic Potential between Surfaces Bearing Ionizable Groups in Ionic Equilibrium with Physiologic Saline Solutions. *J. theor. Biol.* 31, 405-428 (1971).

- (37) D.G. Tsimboukis and J.H. Petropoulos: Behaviour of simple ions in the system cellulose-anionic-dye-simple electrolyte. I. Part 1, Partition Equilibria. J.Chem. Soc. Faraday I, 75, 705 (1979), II, Part 2, Diffusion Coefficients, J.Chem.Soc.Faraday 75, 718 (1979).
- (38) J. Demelnico and R.H. Peters: A new approach to the Donnan distribution of ions between wool and aqueous solutions. Nature, 193, 1252 (1962).
- (39) R. McGregor: Textile Res. J. 42, 172 (1972).
- (40) E. Glueckauf and R.E. Watts: The Donnan law and its application to ion exchanger polymers. Proc. Roy. Soc. London, A, 268, 339 (1962).
- (41) E. Glueckauf: A new approach to ion-exchanger polymers. Proc. Roy. Soc. London, A 268, 350 (1962).
- (42) R. Wodzki, A. Narbska and J. Ceynowa: Non uniform Distribution of the Ionogenic Groups in Permselective Membranes. Angew. Makromol. Chem., 78, 145 (1979).
- (43) J. Crank: The Mathematics of diffusion, ch. 1, Cambridge University Press (1975).
- (44) A. Fick: Am. Phy. Lpz, 170, 59 (1855).
- (45) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press (1947).
- (46) Fourier: Théorie Analytique de la Chaleur (1822).
- (47) P. Meares in Diffusion in Polymers. ed. J. Crank and G.S. Park (Academic Press).
- (48) J.S. Mackie and P. Meares: Proc. R. Soc. A232, 498 (1955).
- (49) H. Yasuda, C.E. Lamaze and L.D. I enberry: Permeability of solutes through Hydrated Polymer Membranes Makromol. 118, 19-35 (1968).
- (50) S. Prager: Diffusion in Inhomogeneous Media. J. of Chem. Phys. 33, 1, 122 (1960).

- (51) McHardy: Ph.D. Thesis. Aberdeen University (1962).
- (52) R. Schlögl: Z. Electrochem. 57,(1953).
- (53) W. McHardy, P. Meares and J. Thain: The diffusion of radiotracer ions) in a cation exchange membrane. J. Electrochem. Soc. 116, 920 (1969).
- (54) U. Merten, H.K. Lonsdale, R.L. Riley and K.D. Vos: Reverse Osmosis membranes. Annual Research Report, General Atomic Corp., 1967.
- (55) H. Vink: Transport Properties of Charged Membranes at Low Charge Densities. Acta Chemica Scandinavica A33, 546-556 (1979).
- (56) A. Narębska and R. Wódzki: Diffusion of Electrolytes Across Inhomogeneous Permselective Membranes, Angew. Makromol. Chem. 80, 105-118 (1979).
- (57) A.O. Jakubovic, G.J. Hills and J.A. Kitchener: J. Chim. phys. 55, 263 (1958).
- (58) T. Alfrey, P.W. Berg and H. Morawetz: J. Polym. Sci. 7, 543 (1951).
- (59) E.G. Boyd and B.A. Soldano: J. Am. Chem. Soc., 75, 6091 (1953).
- (60) M. Tetenbaum and H.P. Gregor: J. phys. Chem., Wash. 58, 1156 (1954).
- (61) M.A. Peterson and H.P. Gregor: J. Electrochem. Soc., 106, 1051 (1959).
- (62) D. Richman and H.C. Thomas: J. phys. Chem., Wash. 60, 237 (1956).
- (63) P. Meares: J. Chim. phys. 55, 273 (1958).
- (64) A. Despic and G.J. Hills: Ionic diffusion coefficients in ion-exchange resins. Trans. Faraday Soc. 53, 1262 (1957).
- (65) G. Chantrey and J. Rattee: Tracer diffusion of chloride ions in Nylon 6 Films. J. Soc. Dyers Col. 85, 618 (1969).

- (66) S. Lifson and J.L. Jackson: J. Chem. Phys. 36, 2410 (1962).
- (66α) J. Jackson and S. Corriell: Effective diffusion constant in a polyelectrolyte solution: J. Chem. Phys. 38, 959 (1963).
- (67) A. Solomon: Characterization of Biological Membranes by Equivalent Pores. Cell Membrane Biophysics.
- (68) G. Thau, R. Bloch and O. Kedem: Desalination 1, 129 (1966).
- (69) H. Yasuda and A. Peterlin: J. Appl. Polym. Sci. 17, 433 (1973).
- (70) C.V. Paganelli and A.K. Solomon: The rate of exchange of tritiated water across the human red cell membranes. J. Gen. Physiol., 41, 259 (1957).
- (71) J.R. Pappenheimer, E.M. Renkin and L.M. Borrero: Filtration, diffusion and molecular sieving through peripheral capillary membranes. Am. J. Physiol. 167, 13.
- (72) E.M. Renkin: Filtration, diffusion and molecular sieving through porous cellophane membranes. J. Gen. Physiol. 38, 225.
- (73) A.K. Solomon: Equivalent pore dimensions in cellular membranes. Proc. Nat. Biophys. Conf. 1st, Columbus, Ohio, 314 (1957).
- (74) A. Mauro: Nature of solvent transfer in osmosis. Science, 126, 252 (1967).
- (75) D.R. Paul: Separation and Purification Methods 5, 33 (1976).
- (76) D.R. Paul and J.D. Paciotti: J. Polym. Sci. Phys. 13, 1201 (1975).
- (77) V.C. Haskell and D.K. Owens: A Structural Comparison of Films Regenerated from Cellulose Acetate and Viscose. Text. Res. J. 30, 993 (1960).

- (78) R.T. Morrison and R.N. Boyd: Organic Chemistry. ed. Allyn and Bacon, Inc., 3 edition.
- (79) Μ.Ι. Καραγιάννη: Επεξεργασία, αξιολόγηση και παρουσίαση αναλυτικών δεδομένων, Αθήνα 1978.
- (80) J.H. Wang and S. Miller: Tracer diffusion in liquids II. The self-diffusion of sodium ion in aqueous sodium chloride solutions. J.A.C.S. 74, 1611, (1952).
- (81) J.H. Wang: Tracer diffusion in liquids. III. The self diffusion of chloride ion in aqueous sodium chloride solutions. J.A.C.S. 74, 1612 (1952).
- (82) J.H. Wang, C.V. Robinson and I.S. Edelman: Self-diffusion and structure of liquid water. III. Measurement of the self-diffusion of liquid water with H^2 , H^3 and O^{18} as Tracers. J.A.C.S., 75, 466 (1953).
- (83) H. Yasuda, C.E. Lamaze and A. Peterlin: Diffusive and Hydraulic Permeabilities of Water in Water-Swollen Polymer Membranes. J. Pol. Sci. A2, 9, 1117 (1971).
- (84) D. Hillel and S. Gairon: Water Transmission Rates by a Cellulose Membrane as Related to Hydraulic Gradient. Israel J. Chem. 4, 119 (1966).
- (85) M.H. Powell and H. Eyring: "Advances in Colloid Science", Interscience Publishers, Inc., New York.