

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 8

УДК 541.64:539.217

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОСЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ, НА ИХ ГИДРАТАЦИЮ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ

О. И. Коломейцев, В. А. Пасечник, Н. Н. Кузнецова,
Г. В. Самсонов

Имеются многочисленные экспериментальные данные, которые можно рассматривать как косвенные доказательства композиционной и, как следствие, структурной неоднородности спицых полиэлектролитов. Сюда относятся, например, непостоянство коэффициентов избирательности при изменении степени заполнения ионита сорбируемым ионом [1—3], отклонение распределения электролита между раствором и ионитом от доннановского распределения [4, 5], а также данные электронно-микроскопического исследования ионитов [3].

С другой стороны, данные по изучению реакционной способности дивинильных соединений при сополимеризации показывают, что композиционная неоднородность сетчатых полиэлектролитов является следствием различия относительных активностей исходных мономеров [6—9].

Таблица 1

Параметры сополимеризации

Мономерная система	r_1	r_2	Мономерная система	r_1	r_2
МСВП — ГМА	4,02	0,15	МСФА — ГМА	2,08	0,56
МВП — ГМА	2,62	0,20	ИТМА — ГМА	1,76	0,56
ДМФА — ГМА	1,12	0,45	ДМА — ГМА	0,92	0,86

Для изучения влияния композиционной неоднородности спицых полиэлектролитов на их физико-химические свойства мы подобрали ряд мономерных систем, содержащих дивинильное соединение с независимыми и одинаковыми по активности двойными связями — N,N'-тексаметилендиметакриламид (ГМА) и моновинильные соединения, представляющие собой монометакриламидные производные некоторых ароматических и алифатических диаминов: N,N-диметиламиноэтилметакриламид (DMA), N,N-диметиламино-*n*-фенилметакриламид (ДМФА), иодистый N,N,N- trimетиламиноэтилметакриламид (ИТМА) и метилсульфат N,N,N-trиметиламино-*n*-фенилметакриламида (МСФА), а также 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и метилсульфат N-метил-2-метил-5-винилпиридина (МСВП). Указанные моновинильные соединения проявляют различную реакционную способность по отношению к ГМА (табл. 1).

На основе опытов 1, 4—6 были получены иониты с 5, 10 и 20 мол. % ГМА. Как видно из данных табл. 2, сильноосновные монофункциональные иониты, полученные при одном и том же количестве ГМА, обладают различной способностью к набуханию.

Таблица 2

Условия получения и характеристики макросетчатых ионитов

Опыт, №	Исходная смесь		E, мг-экв/г			K _{наб}	
	мономер	ГМА, мол. %	вычис- лено	найдено по			
				0,1 н. HCl	0,5 н. NaCl		
1	МСВП	5	5,47	5,18	5,20	6,00	
2		10	5,06	4,85	4,83	4,50	
3		20	4,20	4,20	4,20	2,60	
4	ДМА *	5	4,59	4,38	4,40	4,40	
5		10	4,26	4,08	4,05	2,30	
6		20	3,70	3,65	3,66	1,50	
7	ИТМА	5	4,59	4,36	4,34	5,70	
8		10	4,26	4,04	4,05	3,00	
9		20	3,70	3,61	3,59	2,00	
10	МСФА	5	3,73	3,59	3,59	5,40	
11		10	3,51	3,43	3,40	3,60	
12		20	3,15	3,06	3,06	2,00	

* Значения E и K_{наб} даны для ионита, полученного на основе алкилированного сополимера ДМА с ГМА.

Дальнейшее изучение физико-химических характеристик синтезированных ионитов показало, что эти иониты отличаются не только способностью к набуханию, но и проницаемостью по отношению к органическим ионам возрастающего размера.

Экспериментальная часть

Коэффициент набухания ионитов K_{наб} находили после удаления в центрифуге растворителя, заполняющего пустоты между зернами образцов. Предварительными опытами было установлено, что продолжительность центрифугирования зависит от количества ГМА в ионите и составляет 10 мин. для образцов с 5—10 мол. % ГМА и 20 мин. для образцов с 20 мол. % ГМА при скорости вращения ротора центрифуги, равной 3500 об/мин.

Вес сухих смол находили после выдерживания последних в течение 4 час. над прокаленным при 300° силикагелем под вакуумом при 70°.

Обменную емкость ионитов E определяли в кислой и нейтральной средах (0,1 н. раствор HCl и 0,5 н. раствор NaCl) динамическим методом, а также потенциометрическим титрованием.

Для изучения проницаемости ионита в качестве тест-ионов использовали: пи-криновую кислоту, оранжевый II, эриохром черный T, флуорексон-индикатор, нафоловый зеленый и синьку Эванса.

Для нахождения диаметра ионов в растворе использовали известную зависимость между диаметром иона в растворе d(Å) и корнем кубическим из его молекуллярного веса M [10] (рис. 1).

Для удаления примесей NaCl, содержащихся в красителях, их растворы прощупывали сначала через сильно сшитый анионит, а затем через катионит. Отсутствие ионов Na в растворах контролировали на пламенном спектрофотометре, а ионы Cl — потенциометрическим титрованием. Полученные растворы кислот вновь переводили в натриевые соли титрованием раствором щелочи до pH = 6,5—7,0. Концентрацию соединений с после деминерализации определяли фотоколориметрически (ФКН-57).

Учитывая возможность образования в растворах ассоциатов молекул, в качестве рабочей концентрации выбирали, аналогично [11], концентрацию, лежащую в конце участка прямолинейной зависимости между оптической плотностью раствора и концентрацией растворенного в нем вещества. Такая зависимость наблюдалась

для эриохрома черного Т, флуорексона-индикатора, нафтолового зеленого и синьки Эванса при $c = 10^{-3}$ моль/л. Данные для концентраций пикриновой кислоты и оранжевого II в растворе были заимствованы из [11].

Насыщение сорбентов тест-ионами осуществляли в динамических условиях, пропуская через слой ионита десятикратный избыток раствора соединения от емкости ионита. Навеска ионита во всех опытах составляла 0,2 г. Элюат собирали в колбы,

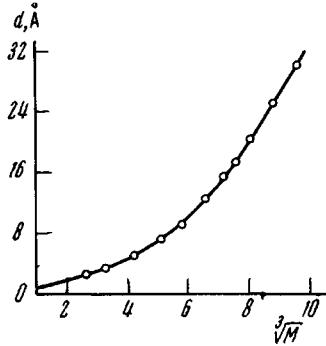


Рис. 1

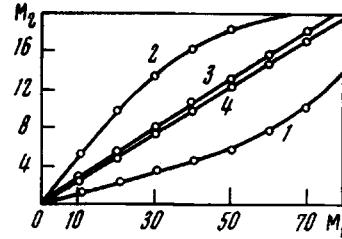


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость диаметров ионов d от их молекулярного веса

Рис. 2. Интегральный расход мономеров исходной смеси в процессе образования сетчатого полиэлектролита для систем МСВП - ГМА (1), ДМА - ГМА (2), ИТМА - ГМА (3) и МСФА - ГМА (4). M_1 и M_2 — моновинильное соединение и ГМА, соответственно, моль. %

и часть его (обычно половину) после добавления небольшого количества раствора NaOH упаривали на водяной бане до объемов, пригодных для количественного определения в них ионов хлора. По вытесненному хлору рассчитывали степень заполнения сорбента тест-ионом (m/m_0 , где m — емкость ионита по тест-иону, а m_0 — емкость по ионам хлора).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены интегральные кривые совместного расхода мономеров из смеси в процессе образования сетчатого полиэлектролита, рассчитанные нами на модели бинарной системы, состоящей из 80 молей одного из мономеров и 20 молей ГМА. Расчет проводили по дифференциальному уравнению состава [7]

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_2}{2M_1} \cdot \frac{r_1 M_1 + 2M_2}{r_2 \cdot 2M_2 + M_1}, \quad (1)$$

где M_1 и M_2 — концентрации моно- и дивинильного соединений в исходной смеси соответственно, а m_1 и m_2 — концентрации этих соединений в сополимере.

Для получения кривых рис. 2 весь процесс сополимеризации разбивали на несколько условных участков, в каждом из которых при образовании сополимера из реакционной смеси расходуется один моль дивинильного соединения и сопряженное с ним по уравнению (1) количество молей моновинильного соединения. Для выбранной модели таких участков будет двадцать.

Задавая в уравнении состава (1) исходные данные для M_1 и M_2 , находили соответствующие величинам r_1 и r_2 соотношение молей этих соединений в сополимере $m_1/m_2 = X_1$, которое по своему физическому смыслу означает, что образование сополимера происходит в среднем за счет реакции X_1 молей моновинильного соединения с одним молем дивинильного мономера. Вычитая количества молей моно- и дивинильного соединений, израсходованные на образование сополимера из первоначальных коли-

честв M_1 и M_2 , находили состав реакционной смеси для следующего условного участка сополимеризации: $M'_1 = 80 - X_1$; $M'_2 = 20 - 1$.

Затем найденные значения M'_1 и M'_2 вновь подставляли в уравнение состава (1) для вычисления следующей величины X_2 , соответствующей второму участку сополимеризации, и вновь вычитали вступившие в реакцию количества молей моно- и дивинильного соединений из M'_1 и M'_2 . Расчет повторяли до тех пор, пока один из мономеров не израсходуется из реакционной смеси полностью. Результаты представляли в виде графика, по оси ординат которого откладывали интегральный расход дивинильного соединения в процессе образования сополимера, а по оси абсцисс, сопряженной с ним по уравнению (1), интегральный расход моновинильного соединения.

Сравнение кривых расхода мономеров в процессе образования сетчатых полиэлектролитов из реакционной смеси показывает, что наиболее равномерное распределение поперечных связей по полимерному каркасу следует ожидать у ионитов, полученных на основе систем: ИТМА — ГМА и МСФА — ГМА (рис. 2, кривые 3, 4), причем соотношение между относительными активностями двойных связей указанных систем подчиняется следующему выражению: $0,5r_1 \approx 2r_2 \approx 1$ [12], т. е. эти системы близки к азеотропным при любом соотношении мономеров в исходной смеси. В этом случае происходит образование сетчатого полиэлектролита со структурой, близкой к изопористой.

Иная картина наблюдается у мономерной пары системы МСВП — ГМА, для которой $0,5r_1 > 1 > 2r_2$ (рис. 2, кривая 1). Наличие в системе мономера с относительной активностью, значительно превышающей относительную активность дивинильного соединения, приводит к образованию сополимера, обедненного в основной массе мостикообразующим компонентом. Часть ГМА, не успевшая вступить в реакцию с моновинильным соединением, распределяется по сополимеру в виде плотно сшитых включений, не содержащих ионогенные группы. Обратное соотношение между относительными активностями исходной пары $0,5r_1 < 1 < 2r_2$ (система ДМА — ГМА) также приводит к получению сетчатого полиэлектролита с неоднородным распределением звеньев по цепи: вначале образуется сополимер со сравнительно плотной сшивкой и, когда ГМА полностью прореагирует, образовавшийся сополимер прорастает макроцепями, состоящими главным образом из звеньев моновинильного соединения (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, неоднородность сорбентов на основе сополимеров ГМА с МСВП качественно отличается от неоднородности сополимеров ГМА с ДМА. В первом случае она возникает главным образом за счет гомополимеризации ГМА, не успевшего вступить в реакцию, а во втором случае композиционная неоднородность обусловливается главным образом гомополимеризацией ДМА, оставшегося в мономерной смеси после вступления в реакцию всего ГМА.

Отметим, однако, что при оценке структурных особенностей сорбентов, основанной на анализе реакционной способности исходных мономерных пар, предполагается равенство относительных активностей двойных связей мономеров до и после точки гелеобразования. В пользу такого предположения говорят данные, полученные Уайлем [6]. Полученные нами результаты качественно согласуются со структурными особенностями ионитов, которые можно было бы ожидать при выполнении указанного выше равенства r_1 и r_2 мономеров до и после точки гелеобразования. Так, анализ констант сополимеризации показывает, что в случае, когда r_1 значительно превышает r_2 (система МСВП — ГМА), сополимер должен иметь редкую сшивку и, следовательно, наибольшее набухание, тогда как обратное соотношение констант (система ДМА — ГМА) обусловливает получение сополимера с наибольшей степенью сшивки и наименьшим набуханием. Набухание ионитов, полученных на основе систем, близких к азеотропным (сополимеры ГМА с ИТМА и МСФА), будет близко и должно по величине за-

нять промежуточное положение. Данные табл. 2 подтверждают эти предположения, если сравнивать набухание ионитов, полученных на основе различных систем, но при одном и том же количестве ГМА в исходных мономерных смесях.

Аналогичное объяснение может быть дано и результатам, полученными нами по проницаемости сорбентов для тест-ионов возрастающего размера (табл. 3).

Степень заполнения тест-ионами пикриновой кислоты ($M = 228$, $d = 10,9$); оранжевого II ($M = 327$, $d = 13,2$) и эриохрома черного ($M = 428$, $d = 17,0$) равна 1. Данные [11] показывают, что размеры этих ионов несколько отличаются от размеров, получаемых из кривой $d = f(\sqrt[3]{M})$.

Можно ожидать, что равномерное распределение поперечных связей в ионитовых каркасах приводит к образованию сорбента, обладающего наибольшим количеством пор определенного размера. Вследствие этого проницаемость таких ионитов для ионов, размер которых соизмерим с размером указанных пор, будет выше, по сравнению с проницаемостью сорбентов с неоднородной структурой.

Таблица 3

Проницаемость макросетчатых полизелектролитов для тест-ионов возрастающего размера

Опыт, № *	Степень заполнения ионитов тест-ионами		
	флуорескон-индикатор, $M = 620$, $d = 23,0$	нафтоловый зеленый, $M = 809$, $d = 28,2$	синька Эванса, $M = 869$, $d = 29,5$
1	0,99	0,81	0,73
2	0,97	0,85	0,76
3	0,92	0,76	0,74
4	1,00	0,97	0,86
5	1,00	0,94	0,88
6	1,00	0,90	0,77
7	1,00	0,98	0,91
8	1,00	0,95	0,91
9	1,00	0,91	0,87
10	1,00	1,00	0,94
11	1,00	0,97	0,95
12	1,00	0,89	0,88

* Номера опытов табл. 2.

(система МСВП — ГМА). Для ионитов на основе сополимеров ГМА с ДМА, занимающих промежуточное положение по неравномерности распределения мостикообразующего компонента между указанными выше ионитами, характерны величины проницаемости, лежащие между значениями для первых ионитов, поскольку при их образовании гомополимеризация ГМД маловероятна.

Выводы

Анализ некоторых систем при реакции сополимеризации с помощью кривых интегрального расхода мономеров из смеси в процессе образования сетчатых полизелектролитов (на основе N,N' -гексаметилендиметакриламида и различных моновинильных соединений, содержащих ионогенные группы) показывает возможность неоднородного распределения поперечных связей в сополимере. Характер этого распределения определяется соотношением относительных активностейmono- и дивинильного соединений. Набухание спиртных полизелектролитов и их проницаемость для крупных органических ионов связаны с этими структурными особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен. Сорбция органических веществ, изд-во «Наука», 1969.
 2. В. С. Солдатов, Диссертация, 1969.
 3. Л. Голдинг, Сб. Ионный обмен, изд-во «Мир», 1968.
 4. E. Glueckauf, Proc. Roy. Soc., A268, 350, 1962.
 5. J. Grabtree, E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 59, 2639, 1963.
 6. R. Wiley, Chem. Ind., 94, 602, 1965.
 7. R. Wiley, W. Mathews, J. Macromol. Sci., A1, 503, 1967.
 8. R. Wiley, E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960.
 9. J. Malineky, J. Klaban, K. Dusék, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 34, 711, 1969.
 10. Р. Гриффин, Теория и практика ионного обмена, Изд-во иностр. лит., 1963.
 11. A. Narebska, J. Koteka, Roczn. Chem., 39, 1305, 1965.
 12. Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 6, 569, 1964.
-

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF POLYELECTROLYTES WITH LOW NETWORK DENSITY BASED ON MONOMERS OF DIFFERENT RELATIVE ACTIVITY ON THEIR HYDRATION AND PERMEABILITY

*O. P. Kolomeitsev, V. A. Pasechnik, N. N. Kuznetsova,
G. V. Samsonov*

Summary

The experimental data on the hydration and permeability of cross-linked polyelectrolytes associated with their structural nonhomogeneity are discussed. Investigation of the reactivity of some vinyl compounds with ionic groups during copolymerization with N,N'-hexamethylene dimethacrylamide has shown that the latter can be distributed in ionites in a different manner. The data on the swelling ability of ionites and their permeability to organic ions of increasing size are considered with due regard to the above fact.
