

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541(64+183.12) : 532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛЬНОГО ИОНООБМЕННИКА И ХАРАКТЕРА ДИФФУЗИИ ИОНОВ В СОРБЕНТЕ

Эфендиев А. А., Шахтахтинская А. Т.

Методами стереосканирующей электронной микроскопии и рентгено-вского микроанализа исследованы морфологическая структура карбоксильного ионообменника и характер диффузии ионов меди в сорбенте. Показано, что для ионообменника, находящегося в водородной форме, характерна глобулярная структура. В процессе сорбции ионы меди даже при очень малых степенях поглощения почти равномерно распределяются по всему объему зерна, проникая от периферии к центру через межглобулярное пространство. По мере увеличения степени поглощения ионов меди происходит равномерное нарастание их плотности со временем во всем объеме зерна. Ионообменник в натриевой форме имеет фибрillярную структуру, и при сорбции ионов меди образуется граница раздела зоны сорбции, перемещающаяся по мере увеличения степени поглощения от периферии к центру зерна ионообменника.

Механизму и кинетике сорбции ионов комплексообразующими ионообменниками посвящено сравнительно небольшое число исследований, и в них высказываются противоречивые мнения относительно механизма процесса. Так, в работах [1-5] указывается, что кинетика процесса определяется скоростью химической реакции ионов с сорбентом; авторы работ [6-9] считают, что процесс лимитируется внутренней диффузией. В некоторых случаях авторы вообще не делают никаких выводов, отмечая лишь, что экспериментальные данные не описываются уравнениями, выведенными как для диффузионных процессов, так и для химических реакций [10].

В цитированных работах механизм сорбционных процессов рассматривается, главным образом, с учетом природы сорбируемых ионов; авторы работы [5] отмечают, что в определении закономерностей кинетики сорбции важную роль играет и природа функциональных групп сорбента. Роль же морфологических структур полимерных ионообменников в процессах сорбции в литературе практически не освещена; в работе [10] указывается на возможность уплотнения структуры сорбента при комплексообразовании с металлом.

На взаимосвязь структуры полимерного сорбента и кинетики протекающих на нем процессов впервые обращено внимание в работе Каргина, выполненной совместно с одним из авторов данной статьи [11]. Электронно-микроскопическое исследование структуры выделенных из разбавленных растворов тонких пленок комплексообразующего сополимера диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой показало, что его макромолекулы в зависимости от pH среды принимают в растворах глобулярную и фибрillярную формы.

Сопоставление данных по кинетике сорбции и десорбции ионов меди на спицых образцах сополимера с его структурными формами позволило установить взаимосвязь между структурой сорбента и кинетикой протекающих на нем процессов: скорость процесса замедлена, когда макромоле-

кулы свернуты в глобулы, и резко ускоряется при переходе в фибриллярную форму.

При обсуждении указанной взаимосвязи возникали вопросы, в какой мере возможен перенос представлений о структуре полученных из разбавленных растворов тонких пленок линейного полимера на структуру спирального сорбента в блоке и в какой мере возможен перенос представлений, возникших при исследовании сухих образцов полизелектролита, на набухшее состояние, в котором эти полизелектролиты применяют.

В настоящей работе предпринято исследование структуры и характера диффузии ионов в полимерный сорбент методом стереосканирующей микроскопии и рентгеновского микроанализа. В качестве объекта для исследования был выбран карбоксильный ионообменник Зеролит 236, представляющий собой сополимер акриловой и метакриловой кислот с 2,5% дивинилбензола, введенного в качестве спивающего агента. Известно, что полимеры акриловой и метакриловой кислот способны сорбировать ионы меди, образуя с ними комплексы [12].

Зеролит 236 промывали 2 M раствором NaOH, дистиллированной водой, 2 M раствором HCl и снова водой. Этот цикл повторяли несколько раз, после чего три образца ионообменника обрабатывали порозы разбавленным раствором H₂SO₄ (рН 4), 0,05 M раствором NaOH и 0,1 M раствором CuSO₄. Избытки растворов удаляли центрифугированием, и образцы высушивали перечисленными ниже методами.

Сушку на воздухе проводили при комнатной температуре в течение 2 суток с последующим доведением образцов смолы до постоянного веса над влагопоглощающим агентом (P₂O₅). Сушку при нагревании проводили в термостате при 105°.

Для вакуумной сушки образцы смолы помещали на металлическую подложку, подогреваемую до 30–40°, чтобы предотвратить их замораживание вследствие потери теплоты испарения, и вакуумировали при 10⁻⁴ тор в течение 2 суток.

Сушку с замораживанием проводили быстрым замораживанием влажных образцов в жидком азоте, после чего образцы помещали на металлическую подложку, охлаждаемую до -30°, и вакуумировали при 10⁻⁴ тор в течение 6 суток. После окончания сушки вначале под вакуумом прекращали охлаждение образца и затем после достижения комнатной температуры прекращали вакуумирование.

Сушку с замораживанием при центрифугировании проводили в аппарате, где образцы замораживали до -20° в центробежной камере при одновременном вращении ротора со скоростью 1500 об/мин и вакуумировали при 10⁻⁴ тор.

Сушку при критической точке проводили по видоизмененному методу Андерсена [13]. Образцы обрабатывали последовательно водно-ацетоновыми смесями с возрастающей от 10 до 90% концентрацией ацетона, затем 2–3 раза чистым ацетоном для удаления остатков воды. После этой процедуры образцы обрабатывали такой же серией смесей ацетона и фреона 13 (трифторметана) и 2–3 раза чистым фреоном для удаления остатков ацетона. Затем образцы помещали в автоклавную камеру, где медленно нагревали до температуры, несколько выше критической температуры фреона (28,9°). При этом давление в камере повышалось до критического значения (38,2 кГ/см²). После этого клапан в камере открывали, и фреон удаляли при критической точке. Поверхностное напряжение при критической точке приближалось к нулю, и образец подвергали сушке без разрушения структуры.

Высушенные образцы хранили в экскаторе над P₂O₅.

Для исследования структуры образцов использовали стереосканирующий электронный микроскоп «Cambridge Stereoscan S4» с приставкой для рентгеновского микроанализа. Просматривали поверхности зерен, тонкие срезы и блоки зерен ионообменника, оставшиеся после изготовления срезов. Для изготовления срезов зерна ионообменника помещали в желатиновые капсулы и заливали эпоксидной композицией.

Капсулы нагревали в термостате при 40–45° в течение 2 суток. После затвердевания эпоксидной композиции желатин растворяли в теплой воде, а с эпоксидного блока с зерном посредством микротома делали срезы толщиной до 5 мкм. Образцы напыляли смесью золота и палладия (80% золота и 20% палладия). Толщина напыления составляла 200 Å.

Для исследования образцов методом рентгеновского микроанализа использовали блоки зерен ионообменника с эпоксидной композицией, которые после среза полировали мелкодисперсной алмазной пастой с диаметром частиц 1 мкм.

При электронно-микроскопическом исследовании структуры ионообменных полимеров в блоке значительные затруднения возникают из-за того, что исследуются они в глубоком вакууме и предварительно должны быть освобождены от влаги, тогда как применяются ионообменники в на-

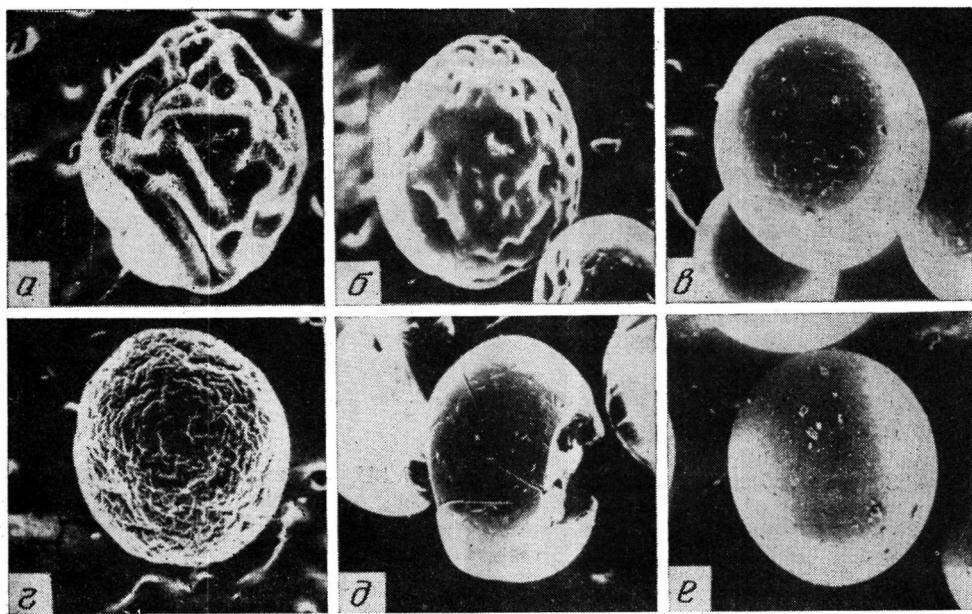


Рис. 1. Стереосканические электронные фотографии зерен Зеролит 236 ($\times 50$)

Пояснения в тексте

бухшем состоянии. Таким образом, возникает необходимость их предварительной сушки, причем сушка должна осуществляться так, чтобы не нарушалась структура сорбента.

На рис. 1 приведены сделанные при небольшом увеличении стереосканические электронные микрофотографии зерен ионообменника, высушенных перечисленными выше методами. Из рисунка видно, что методы сушки под вакуумом (рис. 1, а) и при нагревании (рис. 1, б) приводят к значительной деформации образцов вследствие быстрого удаления влаги. Медленная сушка на воздухе не вызывает их видимого разрушения (рис. 1, в), но и она не гарантирует сохранности структуры сорбента, так как при этом происходит изменение объема образцов. Сохранить объем можно при сушке с предварительным быстрым замораживанием образцов и последующим сублимированием влаги; недостаток метода в том, что образующиеся кристаллики льда приводят к разрушению структуры (рис. 1, г).

Уменьшить степень разрушения можно при замораживании образца с одновременным центрифугированием. Преимуществом этого метода по сравнению с предыдущим является образование оболочек льда, имеющих малую толщину и большую поверхность, что, с одной стороны, должно уменьшить опасность разрушения структуры образца, а с другой — ускорить процесс сушки. Недостатком метода является механическое повреждение замороженных зерен при центрифугировании (рис. 1, д).

Не вызывает видимых разрушений и сушка при критической точке (рис. 1, е), однако здесь также возможны изменения структуры, вызванные изменением конформаций макромолекул полиэлектрита при контакте с растворителями различной полярности.

При сопоставлении различных методов сушки следует принять во внимание то обстоятельство, что изменение структуры ионообменника при разных методах сушки имеет различный характер. По-видимому, более надежную информацию можно получить, если исследовать структуру образцов, высушенных различными методами, и затем сопоставить результаты. Нами исследована структура ионообменника, образцы которого были

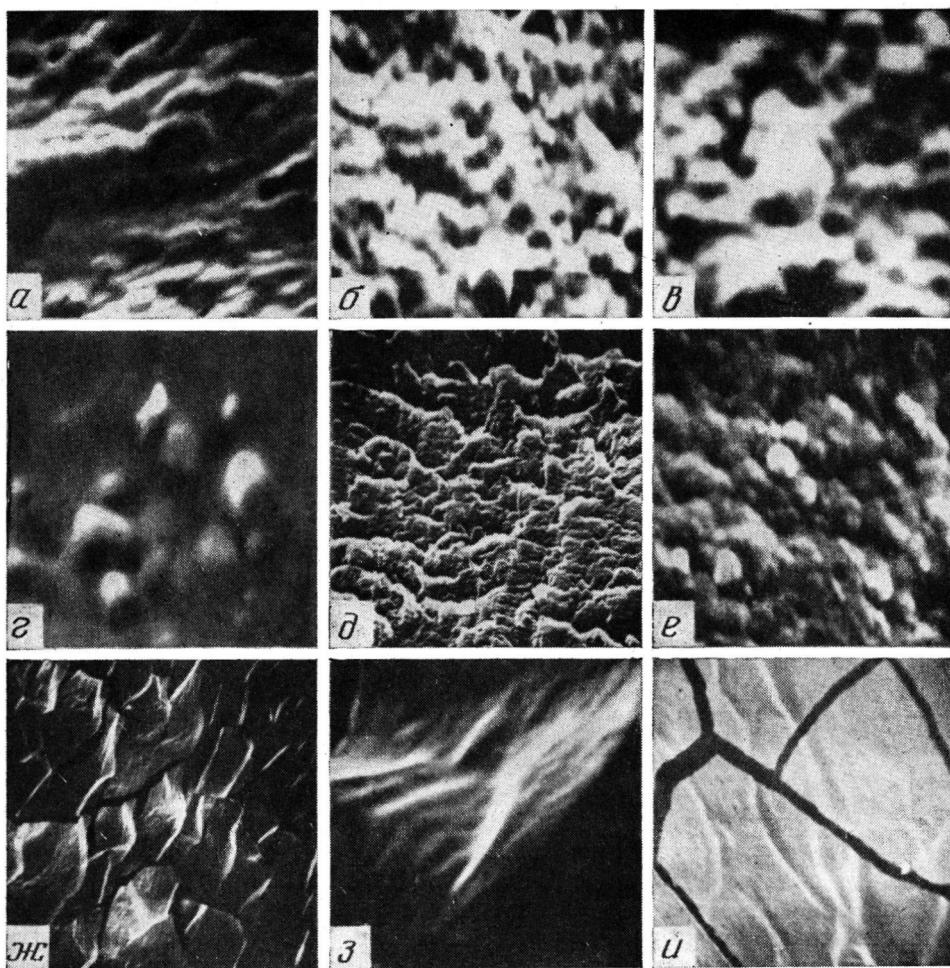


Рис. 2. Стереосканические электронные микрофотографии образцов Зеролит 236:
 а — поверхность зерен водородной формы ионообменника, высушенных на воздухе, б — с замораживанием при центрифугировании, в — при критической точке, г — блок, д — срез водородной формы ионообменника, е — поверхность зерна ионообменника, насыщенного ионами меди, ж, з — срезы, и — поверхность зерна натриевой формы ионообменника. Увеличение 30 000 (а, б, г, е), 60 000 (в, з) и 3 000 (д, ж, и)

высушены на воздухе, при критической точке и при замораживании с одновременным центрифугированием.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов, высушенных этиими тремя методами. На микрофотографиях поверхности зерен водородной формы ионообменника видны глобулярные структуры (рис. 2, а—в). Внешний вид глобул несколько отличается в зависимости от метода сушки. Диаметр глобул во всех случаях не превышает 0,2 мкм. Глобулярные структуры видны и на микрофотографии блока зерна, оставшегося после среза (рис. 2, г). Глобулярная структура наблюдается и на рис. 2, е, который представляет собой микрофотографию поверхности зерна ионообменника, насыщенного ионами меди. При изготовлении тонких срезов материал подвергается разрушению. На рис. 2, д можно видеть характер разрушения.

На рис. 2, ж—и представлены микрофотографии образцов ионообменника в натриевой форме. Из рисунка видно, что глобулярные структуры исчезают, и на микрофотографиях можно наблюдать развернутые фибрill-

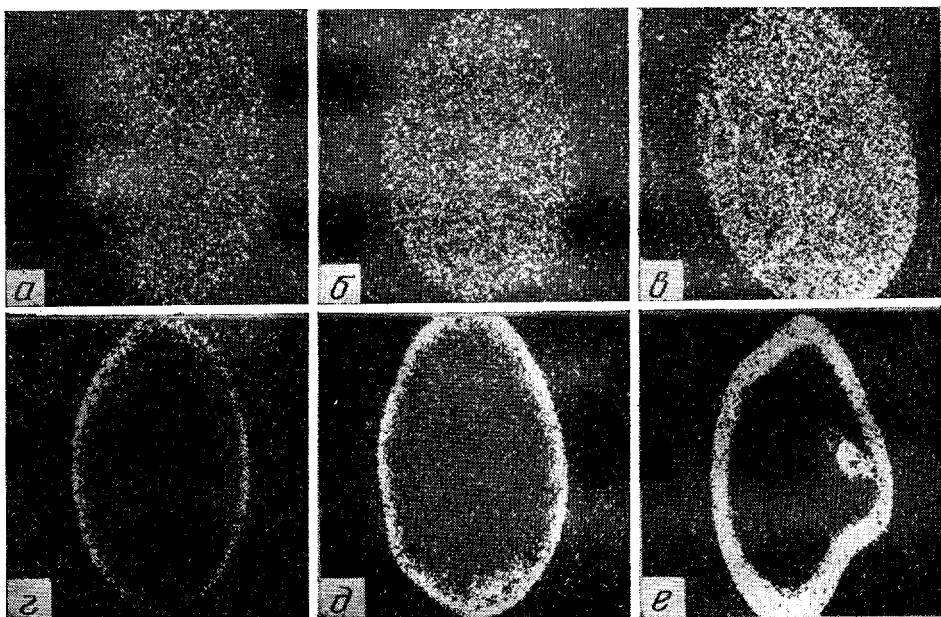


Рис. 3. Рентгеновские микрофотографии образцов ионообменника, сорбировавших ионы меди ($\times 50$):

a—c — образцы водородной формы ионообменника со степенью поглощения ионов 0,1 (*a*), 0,34 (*b*), 0,52 (*c*); *d—e* — образцы натриевой формы ионообменника со степенью поглощения ионов 0,08 (*d*), 0,18 (*e*), 0,32 (*f*)

лярные структуры (рис. 2, *з*, *и*). Коренным образом меняется и характер разрушения образца при срезе (рис. 2, *ж*).

Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования Каргиным и Бакеевым структуры тонких пленок линейной полиакриловой кислоты, полученных из разбавленных растворов [14]. Ими было показано, что исходная полиакриловая кислота в водных растворах имеет глобулярную структуру вследствие интенсивного внутримолекулярного взаимодействия недиссоциированных макромолекул. В щелочной среде образуются фибриллярные образования.

Для исследования характера диффузии ионов нами были взяты образцы водородной и натриевой форм ионообменника, сорбировавшие различные количества ионов меди. Образцы обрабатывали $0,1\text{ M}$ раствором CuSO_4 до различной степени насыщения, затем центрифугировали для удаления избытка раствора, замораживали и сушили под вакуумом.

На рис. 3, *a—c* приведены рентгеновские микрофотографии, показывающие распределение ионов меди в зернах водородной формы ионообменника, имеющего глобулярную структуру, в зависимости от степени насыщения. Видно, что ионы меди даже при очень малой степени насыщения почти равномерно распределяются по всему объему зерна, проникая от периферии к центру через межглобулярное пространство. По мере увеличения степени поглощения ионов меди происходит равномерное нарастание их плотности во всем объеме зерна. Это свидетельствует о том, что диффузия в межглобулярное пространство происходит со значительно большей скоростью, чем внутрь глобул.

Совершенно иначе выглядит картина распределения ионов меди при сорбции их натриевой формой ионообменника. Данные рентгеновского микроанализа образцов, поглотивших различные количества меди, приведены на рис. 3, *d—e*. Как видно, ионы меди вначале занимают доступные ячейки в поверхностных слоях зерна. Образуется четкая граница раздела

зоны сорбции, перемещающаяся от периферии к центру зерна ионообменника по мере увеличения степени поглощения.

Таким образом, сопоставление стереосканических электронных микрофотографий образцов ионообменника с данными рентгеновского микронализа показывает, что различные типы структур определяют различный характер диффузии ионов в зерне сорбента.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову и П. Месесу за ценные советы и помощь в работе. Мы искренне признательны Н. Ф. Бакееву и Ю. М. Малинскому за обсуждение работы.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзерБССР

Поступила в редакцию
28 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Turse, W. Rieman, J. Phys. Chem., 65, 1821, 1961.
2. C. Heitner-Wirguin, V. Ubach, J. Phys. Chem., 69, 3400, 1965.
3. C. Heitner-Wirguin, J. Kendler, J. Inorgan. Nucl. Chem., 33, 3119, 1971.
4. H. Matsuzuru, Y. Wadachi, Nippon Kagaku Kaishi, 4, 643, 1973.
5. H. П. Мусеева, В. Г. Синявский, В. С. Михайлов, М. Я. Романович, Ж. общ. химии, 43, 1393, 1973.
6. C. Heitner-Wirguin, G. Markovits, J. Phys. Chem., 67, 2263, 1963.
7. A. Varon, W. Rieman, J. Phys. Chem., 68, 2716, 1964.
8. A. Schwarz, J. Marinsky, K. Spiegler, J. Phys. Chem., 68, 918, 1964.
9. В. И. Парамонова, Г. Л. Акопов, Л. А. Колеванова, Радиохимия, 9, 642, 1967.
10. Н. Н. Орлова, В. Н. Толмачев, Е. А. Симоненко, Высокомолек. соед., B14, 335, 1972.
11. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 155, 1401, 1964.
12. J. Marinsky, W. Anspach, J. Phys. Chem., 79, 439, 1975.
13. A. Cohen, D. Marlow, G. Garner, J. Microscopie, 7, 331, 1968.
14. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.

STUDY OF THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF CARBOXYL ION-EXCHANGER AND OF ION DIFFUSION IN SORBENT

Efendiev A. A., Shakhtakhtinskaya A. T.

Summary

The morphological structure of carboxyl ion-exchangers and the diffusion of copper ions in sorbent have been studied by stereoscanning electron microscopy and x-ray microanalysis. It has been found that an ion-exchanger in the hydrogen form has a globular structure. Even at low extents of sorption copper ions are distributed almost uniformly throughout the whole grain volume, penetrating from periphery to center through interglobular spaces. With increasing extent of sorption of copper ions, their density increases uniformly with time throughout the whole grain volume. An ion-exchanger in the sodium form has a fibrillar structure and during sorption of copper ions a sorption zone interface is formed, which with increasing extent of sorption, shifts from periphery to center of the ion-exchanger grain.