

УДК 541.64:539.26

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ СШИТОЙ ПОЛИСТИРОЛАМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Сотскова Т. З., Деревянко А. И., Синявский В. Г.

Исследована гидратация натриевой и медной солевых форм смешанной дивинилбензолом полистироламинодиуксусной кислоты и диэлектрическая релаксация 50%-ных суспензий гидратированных образцов в изолирующей среде. Вид противоиона и степень гидратации определяют характер их диэлектрических свойств в диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц. Проведен анализ возможных механизмов поляризации и на этом основании предложено объяснение наблюдавшихся экспериментальных закономерностей.

Один из методов исследования структуры ионообменных материалов – изучение диэлектрической поляризации при их гидратации [1–3]. Известно, что увлажнение ионообменной смолы приводит к появлению нескольких областей диэлектрического поглощения. В работе [1] подобные области в интервале частот 10^2 – 10^7 Гц были отнесены к миграционному типу поляризации по Максвеллу – Вагнеру, проявляющемуся при наличии в структуре ионита микронеоднородностей или участков с различной плотностью свободных зарядов. Измеряемые диэлектрические параметры при таком механизме поляризации характеризуют объемные электрические свойства ионита в целом или одной из его фаз, но не несут информации о свойствах полярных групп или ассоциатов, присутствующих в ионообменнике. Поэтому, как справедливо указано в работе [2], для получения данных о молекулярной структуре ионита необходимо выделить области поглощения, связанные с ориентационной поляризацией кинетических единиц. Ранее мы попытались идентифицировать области дисперсии, связанные с ориентационной поляризацией функциональных групп при гидратации анионообменной мембранны [3]. В данной работе приведены результаты изучения диэлектрических свойств при увлажнении смешанной дивинилбензолом полистироламинодиуксусной кислоты (хелатного катионита ХКА-2-4) [4].

Основные свойства катионита ХКА-2-4 таковы: содержание азота 9,21%; влажность 13,0%; набухаемость в воде 30%, в HCl (с концентрацией 0,1 моль/л) 40%, в NaOH такой же концентрации 72%; статическая обменная емкость по NaOH с концентрацией 0,1 моль/л 6,3 ммол/г, по Cu⁺⁺ с концентрацией 0,025 моль/л (при pH 4,8) 2,65 ммол/г; полная динамическая обменная емкость по Cu⁺⁺ с концентрацией 0,025 моль/л (при pH 4,8) 2,55 ммол/г. Отношение показателей констант диссоциации первой и второй ступени составляет 3,8 : 9,1.

Как показали данные потенциометрического титрования (рис. 1), катионит характеризуется высокой степенью монофункциональности. Кривые потенциометрического титрования ХКА-2-4 и анилиндиуксусной кислоты аналогичны; на каждой из них имеется по два перегиба, соответствующих нейтрализации двух карбоксильных групп. Катионит ХКА-2-4 обладает высокой селективностью по отношению к ионам переходных металлов, о чем свидетельствует сохранение его высокой статической обменной емкости по ионам меди в 30%-ных растворах NaCl при соотношении концентраций 1 : 1000.

В работе исследовали натриевую и медную солевые формы ионита, полученные обработкой смолы ХКА-2-4 растворами гидроксида натрия и соответственно хлорида меди при pH 8. Диэлектрические измерения выполнены на приборах TR-9701 и SWM 3-2 в диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц при комнатной температуре. Во избежание проявления электродной поляризации исследовали образцы ионита низкой степени гидратации (до четырех молекул воды на одну функциональную группу) в виде 50%-ных суспензий в вазелине KB-3. Увлажнение ионитов проводили в эксикаторах при различной упругости водяного пара. Время достижения равновесия не превышало 30 сут. Количество молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу ионообменной смолы, рассчитывали по формуле

$$n = \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) \frac{55,6}{\text{СОЕ}},$$

где n — число молекул воды, приходящееся на одну функциональную карбоксильную группу; m — масса набухшего ионита; m_0 — масса сухого ионита; СОЕ — статическая обменная емкость смолы по данному иону. Массу сухого ионита определяли высушиванием его до постоянного веса в вакуумном сушильном шкафу при $\sim 70^\circ$ над пятиокисью фосфора.

На рис. 2 представлены частотные зависимости диэлектрических потерь ϵ'' в суспензиях натриевой и медной солевых форм ионита различной степени гидратации. В изученном диапазоне частот ни вазелин КВ-3, ни суспензии в нем сухого ионита не обладают заметными диэлектрическими потерями. Увлажнение образцов вызывает появление диэлектрической дисперсии, однако частотные характеристики релаксационного процесса для этих солевых форм резко отличаются. При одинаковом влаго-

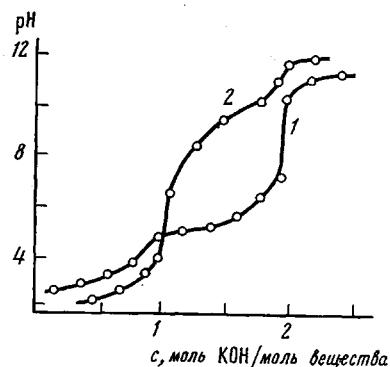


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования анилиндиуксусной кислоты (1), ионита XKA-2-4 (2). c — относительная концентрация, моль КОН/моль вещества

содержании критическая частота дисперсии в случае медной формы ионита на четыре-пять порядков превышает таковую для натриевой формы.

Рассмотрение круговых диаграмм для данных солевых форм (рис. 3) свидетельствует о том, что, несмотря на идентичность структуры полимерной матрицы исследованных образцов, в натриевой форме комплексита обнаруживается одна область диэлектрической релаксации, характеризующаяся параметром распределения времен релаксации α , тогда как при исследовании медной формы ионита наблюдаются две перекрывающиеся области релаксации с параметрами α и β . Скошенная дуга на круговой диаграмме для медной формы ионита указывает на появление в этой форме релаксаторов нового типа.

Прежде чем перейти к анализу полученных результатов, остановимся кратко на структурных особенностях ионообменных смол. С точки зрения их структуры они являются микрогетерогенными системами, характеризующимися наличием областей с различной плотностью заряда. Причина образования таких областей — неравномерное распределение спшивки в материале ионита и связанное с этим неравномерное распределение функциональных групп в полимерной матрице смолы. Кроме неоднородностей такого характера в ионите в процессе его получения и дальнейшей обработки возможно появление пор, макро- и микротрешин. Существование нововенностей раздела фаз с различными объемными свойствами может стать причиной поверхностной поляризации по Максвеллу — Вагнеру, параметры которой зависят от макроскопических характеристик фаз: диэлектрической проницаемости, удельной электропроводности, концентрации и ориентации. Присутствие же в ионообменной смоле полярных группировок или их появление при взаимодействии с водой может вызвать ориентационную поляризацию, характер которой будет определяться свойствами самих релаксирующих группировок.

При увлажнении ионита во взаимодействие с водой вступают в первую очередь гидрофильные функциональные группы [5]. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии [5, 6] свидетельствуют о том, что при малых степенях гидратации молекулы воды взаимодействуют как с противоионами, так и с фиксированными функциональными группами. По мере присоединения молекул воды происходит постепенное ослабление связи между катионом и анионом функциональных групп, однако диссоциация групп на-

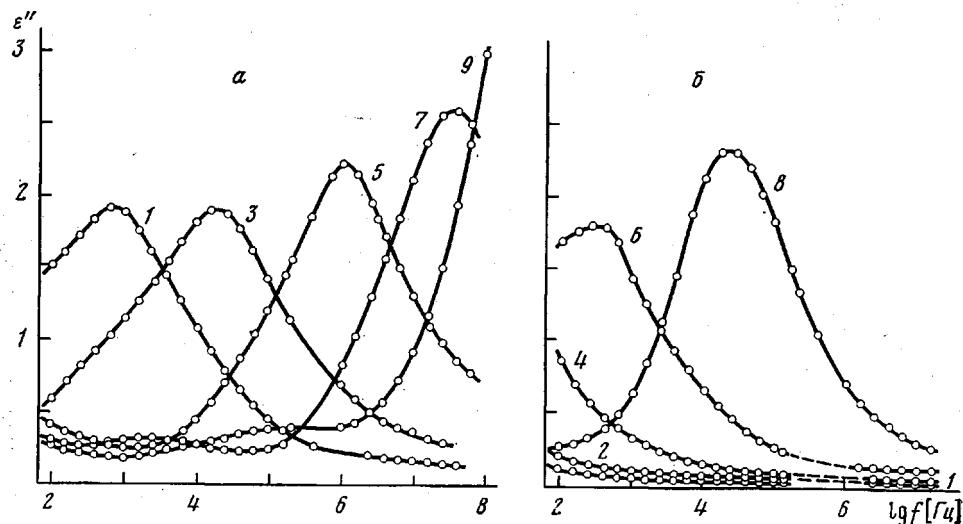


Рис. 2. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь для натриевой (а) и медной (б) форм комплексита при различной гидратации n : 0,65 (1); 0,8 (2); 0,84 (3); 1,4 (4); 1,42 (5); 2,04 (6); 2,3 (7); 3,47 (8); 3,56 (9)

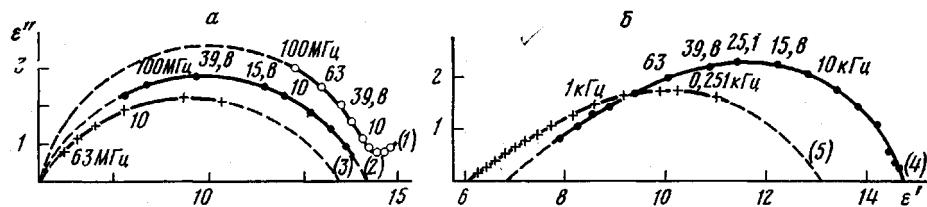
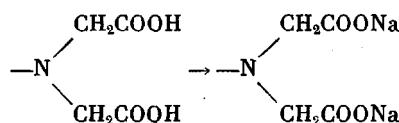


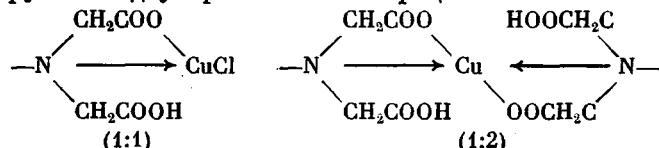
Рис. 3. Диаграммы комплексной диэлектрической проницаемости для натриевой (а) и медной (б) форм комплексита. Значения констант: $n=3,56$, $\alpha=0,41$ (1); $n=2,29$, $\alpha=0,29$ (2); $n=1,42$, $\alpha=0,31$ (3); $n=3,47$, $\alpha=0,2$ (4); $n=2,04$, $\alpha=0,344$ (5)

ступает только после присоединения двух-трех и более молекул воды в зависимости от природы противоиона, фиксированного иона и их окружения.

В исследованных образцах ХК-2-4 диэлектрическая дисперсия появляется уже при минимальной гидратации, соответствующей одной молекуле воды, приходящейся на несколько функциональных групп, т. е. в условиях, когда диссоциация еще не наступает. Следовательно, наблюдающуюся дисперсию вряд ли можно связать с миграционной поляризацией. Об этом свидетельствует также тот факт, что в изученных системах не наблюдается значительного увеличения диэлектрической проницаемости: диэлектрический инкремент для обеих солевых форм составляет величины ~8–10 единиц в зависимости от влажности смолы (рис. 3). Поэтому можно допустить, что диэлектрическая релаксация в ионите низкой степени гидратации связана скорее с ориентационной поляризацией ионогенных групп, которые в результате взаимодействия с водой приобретают некоторую относительную свободу движения. С этой точки зрения можно понять, почему поведение медной формы смолы характеризуется наличием двух областей релаксации, а натриевой формы — одной. При сорбции ионов натрия функциональные группы ионообменной смолы находятся в равноценном энергетическом состоянии, поскольку каждый карбоксил аминодиуксусной функциональной группы связывает по одному иону натрия с образованием симметричной структуры



Если противоионом является ион меди, структура функциональных групп и характер межмолекулярных взаимодействий в ионите значительно усложняются. Противоионы меди способны образовывать с аминодиациетатными функциональными группами хелатные соединения состава 1:1 и 1:2, причем в последнем случае ион меди связывается с функциональными группами двух различных макроцепей



Образование хелатных соединений состава 1:2 приводит к дополнительному спшиванию макроцепей ионита, что вызывает значительное повышение жесткости полимерного каркаса смолы. Этим можно объяснить тот факт, что при гидратации медной формы ионита пластифицирующее действие воды оказывается в гораздо меньшей степени, и поэтому критическая частота дисперсии оказывается на четыре-пять порядков выше по сравнению с наблюдаемой для натриевой формы ионита. Вполне возможно, что обнаруженная деформация круговой диаграммы для медной формы как раз указывает на образование двух комплексов различного состава. Становится понятным также, почему с увеличением степени гидратации параметр α уменьшается: по мере увлажнения ионита функциональные группы переходят в более равноценное энергетическое состояние, характеризующееся большей однородностью времен релаксации.

Из рис. 2 видно, что кроме рассмотренной области диэлектрических потерь при степенях гидратации, превышающих две молекулы воды на одну функциональную группу, в суспензии натриевой формы смолы появляется еще одна, слабо выраженная область дисперсии. Учитывая, что при степени гидратации, превышающей две молекулы воды на функциональную группу, уже возможна частичная диссоциация ионогенных групп, можно предположить, что эта область потерь связана с поляризацией, обусловленной накоплением зарядов на границах фаз с различной проводимостью. Для достоверного отнесения упомянутой области дисперсии к конкретному виду неоднородности необходимо проведение дополнительных исследований. В частности, важные сведения о природе поглощения можно было бы получить, исследуя постепенно усложняющиеся продукты синтеза ионита: мономер (анилиндиуксусная кислота), аминополистирол и комплексит в различных солевых формах. Дополнительные сведения может дать также изучение диэлектрического поведения ионообменных смол при сольватации их спиртами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куриленко О. Д., Деревянко А. И., Ковалевская Е. И. Укр. хим. ж., 1968, спец. выпуск, с. 151.
 2. Basiński A., Dąbek R. Roczn. chem., 1973, t. 47, № 10, s. 1927.
 3. Сотскова Т. З., Деревянко А. И. Ж. физ. химии, 1979, № 4, с. 1058.
 4. Синявский В. Г., Дзюбенко А. В., Куриленко О. Д. В кн.: II Всес. симп. по термодинамике ионного обмена. Минск, 1975, с. 63.
 5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1973. 346 с.
 6. Манк В. В., Куриленко О. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. Киев: Наукова думка, 1976. 80 с.
- Институт колloidной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР

Поступила в редакцию
3.XI.1981

DIELECTRICAL POLARIZATION DURING HYDRATION OF CROSSLINKED POLYSTYRENEAMINODIACETIC ACID

Sotskova T. Z., Derevyanko A. I., Sinyavskii V. G.

Summary

The hydration of sodium and copper salt forms of polystyreneaminodiacetic acid crosslinked by divinyl benzene as well as the dielectrical relaxation of 50% suspensions of hydrated samples in isolating medium has been studied. The character of dielectrical properties depends on the nature of counterion and degree of hydration in the 10²-10⁷ Hz frequency range. The possible mechanisms of polarization are analysed, and on their basis the observed experimental regularities are explained.