

12. Wouters G., Smets G. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 8, S. 1861.
13. Тагарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколоян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 14.
14. Пек Ман Су, Починок В. Я., Федорова И. П., Чуйгук В. А. Укр. хим. журн., 1984, т. 50, № 11, с. 1223.
15. Сигалов М. В., Карабин Г. А., Пройдаков А. Г., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 12, с. 2676.
16. Alfrey T., Price C. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 1, p. 101.
17. Багдасарьян Х. С. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 3, с. 503.
18. Bamford C. H., Jenkins A. D. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, part 2, p. 530.
19. Спирин Ю. А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 38.
20. Schwan T. C., Price C. J. Polymer Sci., 1959, v. 40, № 2, p. 457.
21. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Домничева Н. А., Бройтман А. Я., Будтог В. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 104.
22. Ito K., Yamashita Y. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 3, p. 2165.
23. Зильберман Е. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 33.
24. Зак А. Г., Кузнецов Н. А., Лишанский И. С., Роганова З. А., Смолянский А. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 275.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541(183.12+64)

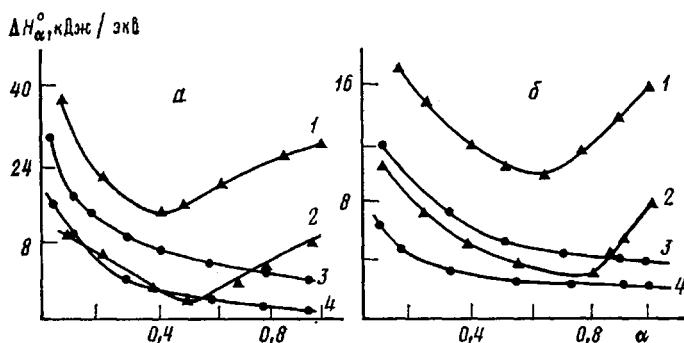
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕРАВНОЦЕННОСТЬ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СШИТЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Писарев О. А., Муравьева Т. Д., Самсонов Г. В.

Существует большое количество экспериментальных данных, убедительно показывающих, что роль надмолекулярных структур в избирательных свойствах сшитых полиэлектролитов по отношению к сорбируемым ионам чрезвычайно велика [1]. Даже при одинаковых степенях набухания, близких по химическому строению сшитых полиэлектролитов, различие в структурной организации приводит к резко различающейся избирательности сорбции [2, 3]. Кроме того, ранее было показано, что гетерогенные карбоксильные катиониты включают в свою структуру относительно равномерные по плотности гелевые области, для которых сорбция органических ионов происходит статистически, а также уплотненные по структуре образования, где поглощение сорбируемого материала происходит по кооперативному механизму, причем разрушение исходной гетерогенной структуры сетчатой поликислоты способствует исчезновению кооперативного эффекта взаимодействия [4]. Цель настоящей работы — применение микрокалориметрического титрования [5] для исследования энергетических характеристик обменных групп гелевой и гетерогенной областей полиэлектролитных сеток на основе акриловой и метакриловой кислот.

В работе использованы сшитые полиэлектролиты КМДМ-2, КАДМ-2, КБ-4П-2, КБ-2-2. Гетерогенные сополимеры (КМДМ-2 и КАДМ-2) получали радикальной сополимеризацией в 30%-ном растворе уксусной кислоты [6]. Набухание, электронная микроскопия, размер и распределение пор этих сополимеров методом тест-ионов в гранульном и блочном состоянии подробно исследованы в работе [7]. КБ-4П-2 и КБ-2-2 — сополимеры гелевого типа метакриловой и акриловой кислот с дивинилбензолом. Микрокалориметрическое титрование проводили на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 по методике, описанной в работе [8]. При измерении тепловых эффектов ионизации использовали полностью набухший в воде сорбент и добавляли необходимое для достижения определенной степени ионизации количество титранта (0,1 н. NaOH). В качестве «поддерживающего» электролита использовали 0,1 н. NaCl. Время установления равновесия варьировалось от 12 до 24 ч в зависимости от количества диссоциированных групп и образца сшитого полиэлектролита.

Характер изменения дифференциальной энталпии ионизации сшитых полиэлектролитов гелевого и гетерогенного типов существенно различен (рисунок, а). В первом случае дифференциальная энталпия ионизации монотонно убывает при увеличении количества диссоциированных



Зависимость дифференциальных теплот ионизации сшитых полиэлектролитов различной структуры от относительного количества диссоциированных обменных групп. а: КМДМ-2 (1, 2) и КБ-4П-2 (3, 4); б: КАДМ-2 (1, 2) и КБ-2-2 (3, 4).

Размер частиц 400–500 (1, 3) и ≤ 10 мкм (2, 4)

групп, тогда как во втором случае на кривой микрокалориметрического титрования существует минимум, после которого наблюдается обратная тенденция. При уменьшении размеров частиц характер кривых сохраняется, однако энергетические затраты на ионизацию существенно уменьшаются.

Для гелевых сшитых полиэлектролитов начальная ионизация приводит к уменьшению энталпии ионизации последующей карбоксильной группы, несмотря на рост электростатического потенциала матрицы по мере увеличения степени диссоциации. Подобная конформационная «компенсация», ранее известная для растворимых полиметакриловых и полиакриловых кислот, отсутствует при титровании групп, находящихся в структурированной области сшитых полиэлектролитов. В этом случае влияние ионизующейся карбоксильной группы сводится к увеличению энергетических затрат на ионизацию следующей. Таким образом, кривая микрокалориметрического титрования свидетельствует о наличии двух типов энергетически неравноценных обменных групп в гетерогенных сетчатых полиэлектролитах.

В сшитых полиэлектролитах на основе акриловой кислоты энергетические затраты на ионизацию поникаются в ~ 2 раза, однако для гетерогенных образцов существует точка перехода, после которой энталпия ионизации становится возрастающей функцией с увеличением количества диссоциированных групп (рисунок, б). При уменьшении размеров частиц точка перехода несколько сдвигается в область больших степеней ионизации.

Используя данные рисунка, можно легко оценить количество обменных групп, находящихся в гелевой и структурированной форме карбоксильного сополимера. Так, в сшитом полиэлектролите на основе метакриловой кислоты $\sim 40\%$ обменных центров относится к гелевой части; в аналогичном образце на основе акриловой кислоты таких групп $\sim 65\%$. При уменьшении размеров частиц содержание групп в гелевой части увеличивается (минимум кривой микрокалориметрического титрования смешается от $\alpha=0,65$ до $\alpha=0,80$).

Таким образом, диссоциация карбоксильных групп сшитых полиэлектролитов в основном определяется локальной плотностью зарядов матрицы (ближний порядок). Можно полагать, что в любом карбоксильном

гетерогенном полиэлектролите имеются области с большим числом попечных связей и области, в которых их настолько мало, что свойства данного полиэлектролита в некоторых участках подобны свойствам линейного полимера. В предельной ситуации полиэлектролитная сетка (вне зависимости от степени дисперсности) может содержать участки, сравнимые с единичными полимерными цепями, свойства которых, например содержание и структура воды, энергетические характеристики обменных групп и т. п., могут существенно отличаться от свойств всего ионита. В этом случае собственно структуру гетерогенного сшитого полиэлектролита можно трактовать как двухфазную систему, в которой существуют подвижные и неподвижные участки, причем их соотношение можно варьировать, изменяя количество сшивающего агента и термодинамическое качество растворителя. Уменьшение энергетических затрат на ионизацию может служить одной из причин высокоспецифической сорбции органических ионов на мелкодисперсных формах сшитых полиэлектролитов, по сравнению с процессами, протекающими на крупных гранульных ионитах [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектролитные комплексы. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
2. Дмитренко Л. В., Островский Д. И., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б., 1972, т. 14, № 11, с. 859.
3. Писарев О. А., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 9, с. 2391.
4. Писарев О. А., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б., 1985, т. 27, № 2, с. 261.
5. Jordan I., Alleman T. G. Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 1, p. 9.
6. Динабург В. А., Самсонов Г. В., Генендер К. М., Пасечник В. А., Юрченко В. С., Елькин Г. Е., Белая С. Ф. Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, № 11, с. 891.
7. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьев Л. Я., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 21, № 2, с. 176.
8. Писарев О. А., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 1, с. 37.
9. Немцова Н. Н., Пирогов В. С., Самсонов Г. В. В кн.: Ионный обмен и хроматография. М.: Наука, 1984, с. 76.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

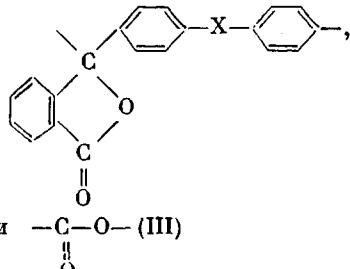
Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Крайкин В. А., Салазкин С. Н., Комиссаров В. Д.,
Золотухин М. Г., Рафиков С. Р.

В последние годы были получены полимеры нового типа¹ — полиариленфталиды, имеющие следующее строение:



дэ X =—(I), —O—(II) и —C=O—(III)

¹ Полимер III, синтезированный ранее [3], рассмотрен для оценки влияния гетеросвязи между ароматическими ядрами на термостойкость полиариленфталидов.