

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ КУ-2

© 1994 г. В. В. Литвиненко, Я. М. Заграй, И. Н. Симонов, П. И. Довгуша

Киевский технологический институт легкой промышленности
252011 Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

Поступила в редакцию 10.09.93 г.

Методами мало- и широкоугловой рентгенографии исследована серия сульфополистирольных кационитов КУ-2 с разной плотностью сшивания. На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для сухих образцов, насыщенных ионами одно-, двух- и трехвалентных металлов, обнаружены два диффузных максимума, которые соответствуют брэгговским расстояниям 16 и 35 Å. Сделан вывод, что возникновение максимумов обусловлено образованием в объеме катионитов ионных ассоциатов двух типов. Брэгговскому максимуму при 0.39 \AA^{-1} соответствуют небольшие мультиплеты, которые формируют систему микроканалов вследствие упорядочения упаковки полимерных молекул. Пики формы при $0.18 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ отвечают более крупные ассоциаты типа обратных сферических мицелл диаметром 25 - 30 Å, которые образуются в слабосшитых областях полимерной матрицы. Предложена модель надмолекулярной структуры сульфополистирольных катионитов, учитывающая ионную ассоциацию.

Развитие мембранных технологий вызвало в последние годы повышенный интерес к физико-химическим свойствам и особенностям структуры ионсодержащих полимеров, составляющих основу ионообменных мембран. Наиболее полно изучены иономеры – полукристаллические или аморфные полимеры с невысоким (до 10 - 15 мол. %) содержанием ионогенных групп. В иономерах, в частности, методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния обнаружено явление образования ионных ассоциатов. Предложен ряд моделей ассоциации ионов в таких материалах – от простых сферических кластеров [1, 2] до более сложных асимметричных мицелл [3] или структур, упорядоченных по типу гребнеобразных полимеров [4].

Убедительные доказательства ионной ассоциации в иономерах, свидетельствующие об изменении характера межмолекулярного взаимодействия при образовании кластеров, получены методом ЭПР-спектроскопии [5]. В то же время данные других спектроскопических методов – ИК-спектроскопии, спектроскопии тонкой структуры протяженного края линии рентгеновского поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure) слабо коррелируют с рентгеноструктурными исследованиями [6]. Согласно гипотезе, выдвинутой в работе [7], причина этого заключается в различии характерных размеров структур, обнаруживаемых методами ЭПР (8 Å) и спектроскопии EXAFS (около 3 - 4 Å). Приняв эту точку зрения, можно говорить о том, что структурная упорядоченность соседних атомов и молекул в объеме ионного кластера невысока, а само явле-

ние ассоциации обусловлено коллективными взаимодействиями в иономерах.

Надмолекулярное строение полимеров с высоким содержанием ионогенных групп, например ионообменных смол, исследовано значительно меньше, чем структура иономеров. Так, в монографии [8] проанализированы лишь конформации отдельной молекулы сульфированного полистирольного кационита, влияние воды на смолу. Результаты работы [9] указывают на то, что с ростом концентрации ионогенных групп в объеме полимера появляются новые особенности в его структуре, характерные для высокомолекулярных полиэлектролитов.

Рентгеноструктурные исследования катионитов КУ-2 [10] обнаружили дополнительный диффузный максимум в области средних углов рассеяния, о котором не упоминается в монографии [8]. Как и для большинства углеводородных иономеров, максимум наблюдался на дифрактограммах сухих образцов ионообменной смолы, предварительно насыщенной ионами металлов. Этот максимум, однако, значительно смещен в область больших углов (векторов) рассеяния по сравнению с ионным пиком сульфополистирольных иономеров (с $s = 0.17 - 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ до $0.39 - 0.41 \text{ \AA}^{-1}$). Здесь $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – вектор рассеяния, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения. Положение максимума соответствует межплоскостному брэгговскому расстоянию 15 - 17 Å. Отсутствие отражений высоких порядков и пропорциональность амплитуды пика количеству электронов у сорбированных ионов металла позволили предположить, что этот пик является пиком формы и появляется в результате интерфе-

ренции рассеянного излучения на структуре, представляющей собой "разбавленный твердый раствор" изолированных микроканалов, контрастированных электронноплотными ионами.

Результаты исследований, представленные в настоящей статье, показывают, что предложенная в работе [10] модель структуры катионитов нуждается в существенном дополнении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы промышленного полистирольного сульфокатионита КУ-2 с разным содержанием сшивющего агента – технического дивинилбензола (ДВБ). Основные эксперименты были выполнены на КУ-2-8 с концентрацией ДВБ 8%. Использовали также смолы КУ-2-4 и КУ-2-20 с содержанием ДВБ соответственно 4 и 20%. Катиониты очищали от ионов железа и примесей органики по стандартной методике [11]. Полная обменная емкость ионитов, определенная титрованием, составляла 4.84, 5.04 и 4.47 мг-экв на 1 г сухой смолы в Н-форме соответственно для КУ-2-4, КУ-2-8 и КУ-2-20. Отмытые и переведенные в водородную форму иониты насыщали необходимыми катионами в динамическом режиме при пропускании через колонку 0.1 N раствора электролита.

Рентгеноструктурные эксперименты проводили как с набухшими, так и с высушенными ионитами. Набухшие смолы непосредственно перед регистрацией дифрактограмм отжимали от поверхности сорбированной воды по стандартной методике [11]. Сушку катионитов проводили при 110°C до достижения постоянной массы образца (2 - 3 сут). Образцы растирали до порошкообразного состояния в агатовой ступке.

Широкоугловые рентгеновские эксперименты проводили на порошковом дифрактометре HZG-4 в геометрии Брэгга–Брентано (съемка на отражение). Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния получали при съемке на просвет на установке с одномерным позиционно-чувствительным детектором Института кристаллографии РАН (Москва). Позиционно-чувствительный детектор позволяет значительно сократить время регистрации дифрактограммы и уменьшить возможные потери (или накопление) влаги образцами. Рентгеновское излучение монохроматизировали с помощью германиевого кристалла, расположенного перед образцом. Низкоэнергетический тормозной фон отсекали амплитудной дискриминацией в приемном тракте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Систематическое исследование катионитов КУ-2 показало, что наблюдавшиеся нами эффекты не могут быть адекватно объяснены в рамках гипотезы, в которой роль противоионов сводится

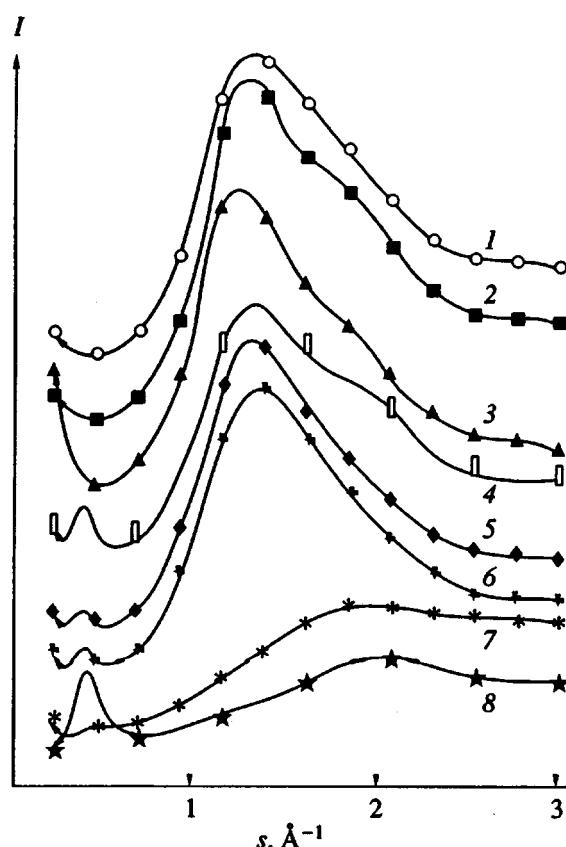


Рис. 1. Широкоугловые рентгенограммы сухих образцов катионита КУ-2-8 с противоионами H^+ (1), NH_4^+ (2), Sn^{4+} (3), Na^+ (4), Mg^{2+} (5), Al^{3+} (6), Rb^+ (7), Ag^+ (8); поправки на поглощение не введены.

только к контрастированию существующих в ионитах неоднородностей. Как видно из рис. 1, достаточно отчетливый ионный максимум при 0.39 \AA^{-1} наблюдается не только на рентгенограмме образца с ионами серебра, обладающими высокой электронной плотностью, но и в случае натрия, магния, алюминия. Причем угловое положение пика слабо зависит от заряда ионов металла для одно-, двух- и трехвалентных катионов. В то же время на дифрактограмме ионита с неметаллическими ионами аммония соответствующий максимум отсутствует, хотя по своему контрастирующему действию (без учета молекул связанный воды) аммоний почти эквивалентен натрию (10 электронов у иона Na^+ и 11 – у NH_4^+). По сравнению с ионами Mg^{2+} или Al^{3+} количество электронов на одну сульфогруппу у NH_4^+ даже выше.

Отсутствует максимум при 0.39 \AA^{-1} и на дифрактограмме сухого образца смолы с ионами четырехвалентного олова Sn^{4+} . Хотя и для этих ионов на одну сульфогруппу приходится 11.5 электрона, что также близко к соответствующему показателю для натрия.

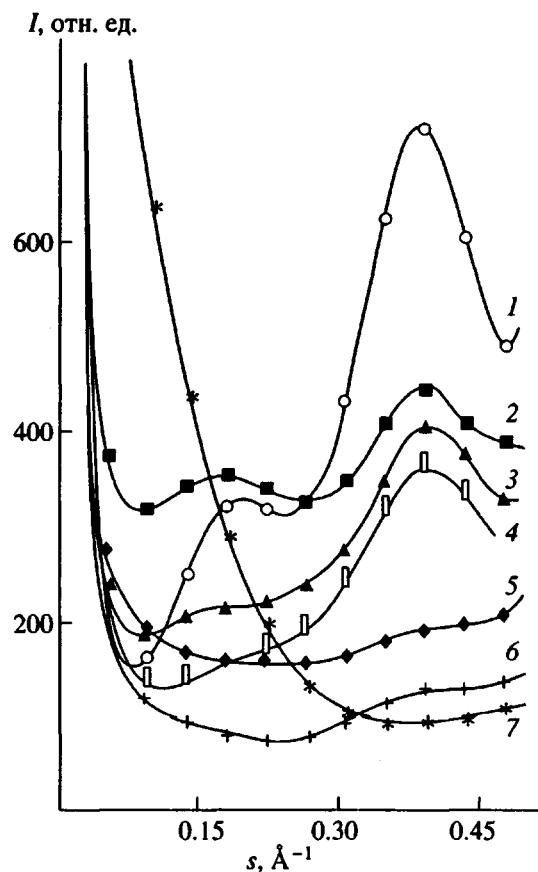


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния сухими образцами кационита КУ-2-8 с противоионами Na^+ (1), Li^+ (2), Mg^{2+} (3), Al^{3+} (4), H^+ (5), NH_4^+ (6), Sn^{4+} (7).

Даже в ряду однозарядных щелочных металлов амплитуда максимума изменяется. В случае рубидия (рис. 1) максимум при 0.39 \AA^{-1} наблюдается только в виде плеча. Кроме того, происходит и общая деформация широкоугловых дифрактограмм кационитов, насыщенных ионами тяжелых однозарядных металлов – Rb^+ , Ag^+ , Cs^+ . Изменяется соотношение амплитуд центрального максимума полистирола (1.3 \AA^{-1}) и пика при 1.95 \AA^{-1} . Интенсивность диффузного максимума при 1.95 \AA^{-1} для образцов с тяжелыми ионами выше, чем для кационита с более легкими ионами натрия. На дифрактограмме КУ-2-8- Ag^+ пик при 1.95 \AA^{-1} является уже главным, а пик при 1.3 \AA^{-1} практически отсутствует.

Данные рис. 1 позволяют предположить, что происходят определенные изменения в микроструктуре кационитов после насыщения их ионами металлов и высушивания. Возможными причинами трансформации дифрактограмм как при малых, так и больших углах могут быть либо мицрофазное разделение, либо структурирующее воздействие противоионов на полимерную мат-

рицу. Оба процесса связаны с ионной ассоциацией в объеме кационитов.

Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию дали дополнительную информацию о природе надмолекулярных образований в ионитах. Как видно из рис. 2, достаточно отчетливый ионный максимум при 0.39 \AA^{-1} наблюдается даже на дифрактограмме кационита КУ-2-8 с ионами лития, который никак нельзя отнести к хорошо контрастирующему материалу. В то же время максимум на кривой малоуглового рентгеновского рассеяния образца с аммонием практически не виден на уровне фона. Отсутствует пик в области 0.4 \AA^{-1} и на кривой рассеяния кационитом КУ-2-8- Sn^{4+} . Вместо этого наблюдается значительный рост интенсивности при $s \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. А главное – на малоугловых рентгенограммах кационита КУ-2-8 с относительно легкими одно-, двух- и трехзарядными ионами металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} и рядом других) появляется еще один слабый максимум в области $s = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ (межплоскостное расстояние $d_{\text{бр}} = 35 \text{ \AA}$). Положение этого максимума соответствует координате ионного пика сульфированных полистирольных иономеров [12].

Приведенные выше рентгенографические данные позволили выдвинуть следующую гипотезу о надмолекулярном строении полистирольных кационитов. Пик при $0.37 - 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ является брэгговским и обусловлен интерференцией рассеянного рентгеновского излучения на паракристаллической решетке небольших надмолекулярных образований, формирующихся под влиянием ионов металла. Важную роль при этом играют гидратационные свойства противоионов, ослабевающие для щелочных металлов с ростом их радиуса. Так, структурирующее (упорядочивающее) воздействие положительно гидратированных ионов лития и натрия больше, чем у отрицательно гидратированных, но электронноплотных рубидия или цезия. Этим можно объяснить наличие заметного максимума даже на кривой малоуглового рентгеновского рассеяния КУ-2-8- Li^+ .

По данным различных источников [11], остаточная (связанная) вода присутствует даже в высушенных ионитах. Упорядочивающее воздействие полярных ионогенных групп на структуру других высокомолекулярных соединений (гребнеобразных полимеров) отмечается в работах [13, 14]. Слабая гидратация ионов аммония и их пластифицирующее воздействие [15], по-видимому, объясняют также отсутствие максимума при 0.39 \AA^{-1} на кривой малоуглового рассеяния образца КУ-2-8- NH_4^+ .

Слабая зависимость углового положения максимума при 0.39 \AA^{-1} (а значит, и размеров связанных с ним неоднородностей) от заряда ионов металла свидетельствует о том, что размеры неоднородностей определяются некоторым

характерным для данного полимера (ПС) размечом. Отсутствие отражений высоких порядков обусловлено высокой дефектностью паракристаллической решетки на этом масштабном уровне. Достаточно большое межплоскостное расстояние (15 - 17 Å) позволяет предположить, что "элементарной ячейкой" паракристалла является химический или физический узел ПС-сетки с ближайшими, примыкающими к нему сульфированными стирольными звеньями.

Сильногидратированные, но многозарядные ионы олова не упорядочивают, а разрыхляют упаковку макромолекул. Интенсивный и широкий нулевой пик на кривой малоуглового рассстояния КУ-2-8-Sn⁴⁺ доказывает, что в данном образце формируются надмолекулярные образования больших, чем в других образцах размеров (высокая интенсивность) и с широким распределением по размерам (большая полуширина максимума).

Таким образом, гипотеза о контрастировании микроканалов противоионами [10] заменена предположением о формировании упорядоченной системы микроканалов вследствие структурирующего воздействия ионов металла и молекул связанной воды на полимерные цепи. В рамках этого предположения соседние ионные пары (сульфогруппа – сорбированный катион) коррелируют между собой, образуя небольшие ионные мультиплеты.

Для оценки влияния сорбированных ионов на катионит были проведены эксперименты по определению плотности ионообменных смол. Предполагая одинаковыми исключенные объемы макромолекул ионита в сухом состоянии в Н-форме и после насыщения катионами, а также учитывая низкую микропористость ионообменных смол, можно ожидать, что объем сухого образца в солевой форме будет больше объема образца в Н-форме. "Набухание" смолы произойдет за счет сорбированных противоионов. Если же ионная ассоциация сопровождается изменением исключенного объема полимера, то это также должно отразиться и на объеме образца в целом. В частности, модель "жесткой" полимерной сетки, сохраняющей свой объем V после высушивания неизменным независимо от того, есть в ионите сорбированные катионы или нет, соответствует уменьшению исключенного объема полимера при насыщении его металлическими ионами, если пренебречь различием в количестве остаточной связанный воды и наличием некоторой микропористости. Согласно этой модели, плотность смолы в солевой форме должна аддитивно складываться из плотности смолы в Н-форме и плотности противоионов

$$\rho_{Me}^c = (m_H^c + m_{Me}) / V = \rho_H^c + \rho_{Me},$$

где m_H^c , m_{Me} – соответственно массы смолы в Н-форме и противоионов, составляющие об-

шую массу образца; ρ_H^c и ρ_{Me} – плотности компонентов системы; ρ_{Me}^c – плотность образца в солевой форме. Весовая плотность противоионов может быть выражена через ее численную плотность n_{Me} соотношением

$$\rho_{Me} = n_{Me} \mu_{Me} / N_A. \quad (1)$$

Здесь μ_{Me} – атомная (молекулярная) масса противоиона, N_A – число Авогадро. Численная плотность зависит от плотности смолы и постоянной обменной емкости E

$$n_{Me} = \rho_H^c E N_A / z, \quad (2)$$

где z – валентность противоионов, E выражена в грамм-эквивалентах на грамм сухого катионита в кислотной форме. Подставляя выражение (2) в формулу (1), получим

$$\rho_{Me} = E \mu_{Me} \rho_H^c / z$$

и окончательно плотность солевой формы

$$\rho_{Me}^c = \rho_H^c (1 + E \mu_{Me} / z). \quad (3)$$

Кажущуюся плотность измеряли пикнометрически. В качестве инертной пикнометрической жидкости использовали *n*-октан [11]. Рассчитанные по формуле (3) и измеренные плотности солевых форм катионитов приведены в таблице.

Как видно, расчетные и измеренные значения плотности солевых форм катионитов в случае ионов легких металлов различаются незначительно (на 5 - 7%). Для большинства солевых форм измеренная кажущаяся плотность оказывается

Измеренные кажущиеся плотности насыщенной катионами ионообменной смолы КУ-2-8 $\rho_{эксп}$ и их значения ρ_{Me}^c , рассчитанные в предположении аддитивности плотностей полимерной и катионной составляющих смолы

Катион	$\rho_{эксп}$, г/см ³	ρ_{Me}^c , г/см ³	$(\rho_{эксп} - \rho_{Me}^c) / \rho_{эксп}, \%$
H ⁺	1.454	–	–
Li ⁺	1.469	1.482	-0.9
Na ⁺	1.531	1.599	-4.5
Rb ⁺	1.901	2.053	-8.0
Cs ⁺	2.01	2.40	-19.4
Ag ⁺	2.326	2.217	+4.7
Mg ²⁺	1.516	1.520	-0.3
Ca ²⁺	1.565	1.578	-0.8
Sr ²⁺	1.672	1.751	-4.7
Ba ²⁺	1.817	1.932	-6.3
Al ³⁺	1.495	1.497	-0.2
Sn ⁴⁺	1.433	1.648	-15.0
NH ₄ ⁺	1.376	1.562	-13.6

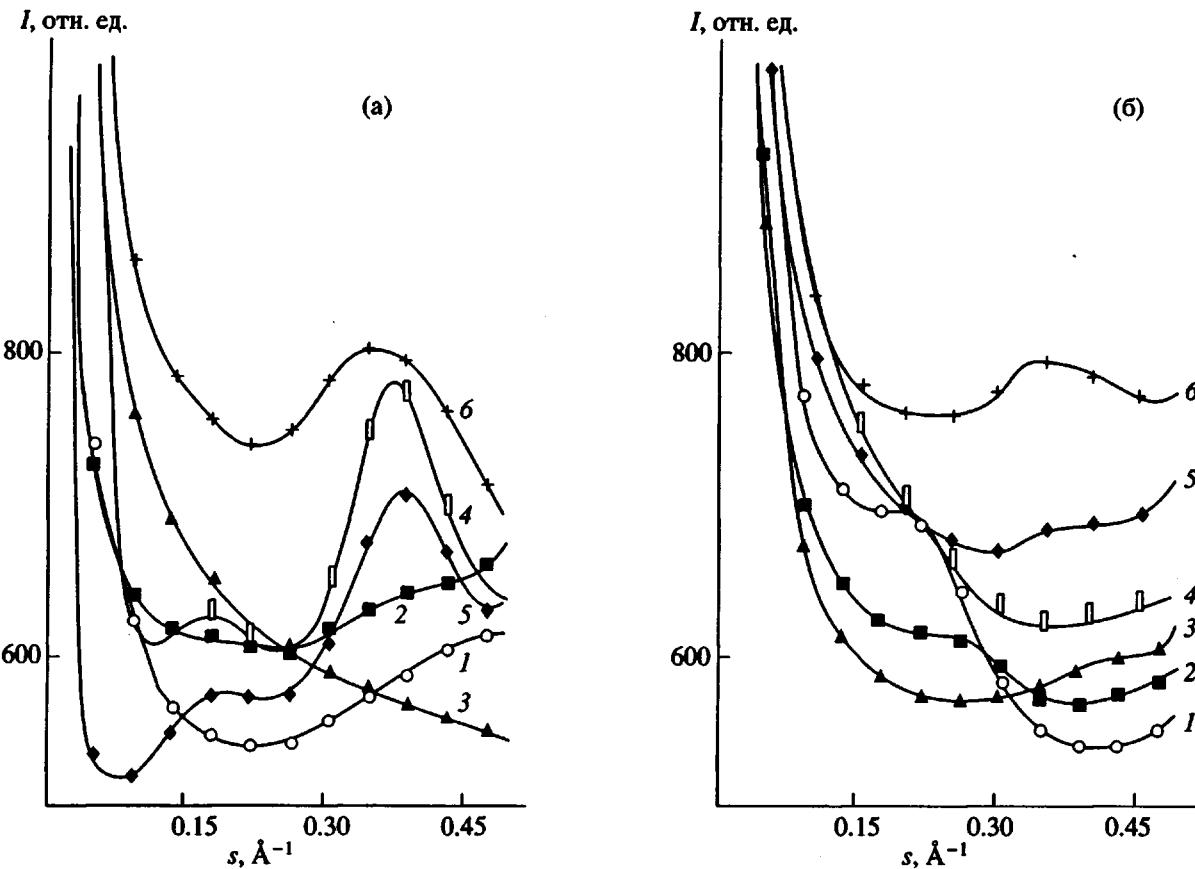


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния катионитов КУ-2 с разной степенью сшивания полимерной матрицы. Образцы КУ-2-4- H^+ (1), КУ-2-8- H^+ (2), КУ-2-20- H^+ (3), КУ-2-4- Na^+ (4), КУ-2-8- Na^+ (5), КУ-2-20- Na^+ (6) высушены при 110°C (а) и в набухшем состоянии (б).

несколько меньше рассчитанной. Двух- и трехзарядные ионы легких металлов встраиваются ("конденсируются") в объеме смолы без ее деформации. Отклонения от аддитивности плотностей в этом случае составляют 1 - 3% и только на образцах с тяжелыми ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} достигают 5 - 6%. Переход к тяжелым однозарядным металлам, особенно щелочным (Rb^+ , Cs^+) сопровождается "набуханием" ионита. Это, по-видимому, обусловлено уменьшением взаимодействия противоионов с сульфогруппами, ослаблением влияния катионов на исключенный объем сульфированного ПС, а также ростом радиуса катионов (или их ассоциатов).

Иключение составляют ионы серебра, которые не только не растягивают, но даже несколько "сжимают" матрицу катионита. Учитывая способность ионов серебра легко деформировать свою электронную оболочку и следуя выводам работы [16], можно предположить, что серебро легко проникает во все участки ионита, полностью компенсируя отрицательный заряд связанных сульфогрупп. Аномально высокое для легких однозарядных и тяжелых многозарядных ионов отклонение экспериментальной кажущейся

плотности от рассчитанной зарегистрировано для образцов с ионами аммония (-13.6%) и олова (-15%). Это может свидетельствовать о "набухании" ионита, "разрыхлении" его микроструктуры. Тем самым, по нашему мнению, подтверждается гипотеза, что отсутствие ионного максимума при 0.39\AA^{-1} на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния указанных образцов обусловлено не столь низким электронным контрастом, сколько иным характером структурирующего влияния NH_4^+ и Sn^{4+} по сравнению с другими катионами.

Природу максимума при 0.18\AA^{-1} удалось выяснить с помощью экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей на катионитах КУ-2 с разной плотностью сшивания (рис. 3). Видно, что угловое положение пика при 0.39\AA^{-1} на дифрактограммах сухих образцов практически не зависит от содержания ДВБ в матрице. В то же время максимум при 0.18\AA^{-1} на сильносшитом КУ-2-20 отсутствует.

Еще большие различия наблюдаются для ионитов, набухших в воде. После набухания образцов интенсивность пика при 0.39\AA^{-1} на рентгено-

граммме КУ-2-8-Na⁺ значительно уменьшается, а в случае КУ-2-4-Na⁺ этот пик полностью исчезает. Только для КУ-2-20-Na⁺ максимум по-прежнему хорошо разрешим. Это свидетельствует о том, что после диссоциации и набухания полиэлектролита интерференционные эффекты на паракристаллической решетке, образованной ионными мультиплетами, сохраняются только в сильносшитых участках катионитов. Следовательно, не лишено оснований высказанное выше предположение о физическом или химическом узле как "элементарном звене" мультиплетной паракристаллической решетки.

Одна из возможных моделей надмолекулярной структуры катионитов КУ-2 на мультиплетном уровне представлена на рис. 4. Морфологически она близка к модели сульфированных иономерных мембран [4], предполагающей упорядочение по типу гребнеобразных полимеров. Однако реализация присущей гребнеобразным полимерам регулярной упаковки длинных боковых ответвлений в сильносшитых аморфных катионитах КУ-2 представляется весьма проблематичной. Учитывая к тому же слабую зависимость углового положения максимума 0.39 \AA^{-1} от степени сшивания матрицы, а значит и от длины свободных боковых цепей мы предпочли рассматривать боковые ответвления как узлы, упорядоченные с помощью ионной подсистемы. В данной модели за счет небольших взаимных продольных сдвигов соседних полимерных цепей легко могут реализоваться мультиплеты с одно-, двух- и трехвалентными катионами без значительного изменения размеров надмолекулярного комплекса.

На кривых малоуглового рассеяния набухших катионитов в водородной форме появляется мицеллярный максимум, положение которого зависит от степени сшивания полимерной матрицы. На кривой для слабосшитого КУ-2-4 максимум перегиб находится при 0.2 \AA^{-1} ($d_{\text{перг}} = 31 \text{ \AA}$). В случае КУ-2-8 максимум расположен в области больших векторов рассеяния (меньших размеров неоднородностей), а именно, при 0.26 \AA^{-1} ($d_{\text{перг}} = 24 \text{ \AA}$). На сильносшитом КУ-2-20 соответствующий максимум отсутствует. Слабый перегиб в области $s = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается и на дифрактограмме Na-формы катионита КУ-2-4. Следовательно, максимум при $0.18 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ характеризует неравномерность сшивания образцов. Увеличение размеров образований, вызывающих его появление при уменьшении плотности сшивания матрицы свидетельствует о том, что он обусловлен интерференцией на надмолекулярных неоднородностях, образующихся в слабосшитых участках. По-видимому, в слабосшитых областях формируются ионные ассоциаты типа обратных сферических мицелл. Ядро такой мицеллы составляют молекулы воды, противоионы и свободные участки полимерных цепей с фиксированными на них ионогенными группами. Оболоч-

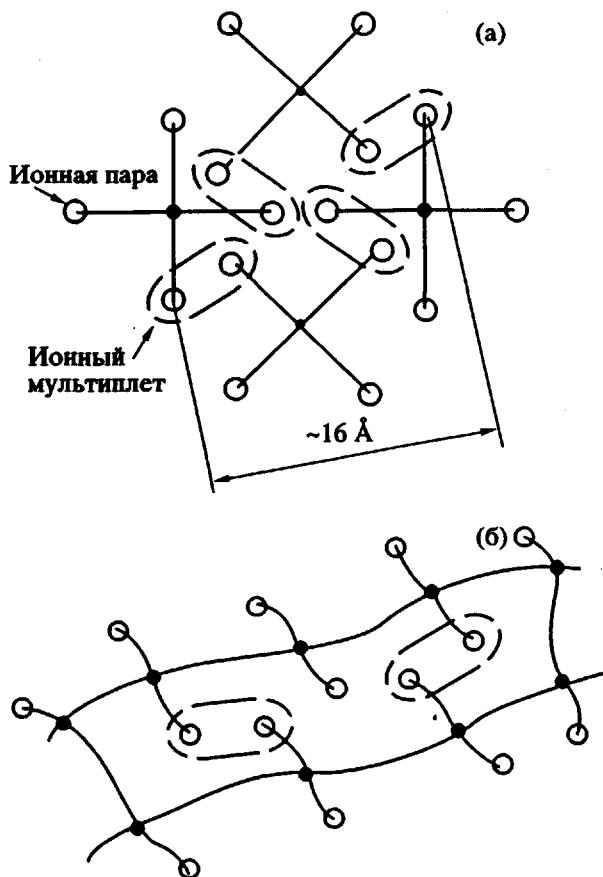


Рис. 4. Мультиплетный уровень ионной ассоциации в модели сшитого полистирольного катионита с паракристаллической решеткой физических и химических узлов: а – поперечное сечение фрагмента катионита, б – один из способов продольной упаковки узлов.

кой мицеллы служит полимер или прилегающие сильносшитые участки смолы.

Эксперименты по малоугловой рентгенографии с набухшими катионитами разной плотности сшивания достаточно убедительно доказывают (рис. 3б) существование в надмолекулярной структуре катионитов КУ-2 ионных ассоциатов двух типов – небольших мультиплетов и более крупных ионных мицелл. Так, на кривых малоуглового рассеяния сильносшитых смол КУ-2-8 и особенно КУ-2-20 в натриевой форме присутствуют как следы мультиплетного пика при 0.39 \AA^{-1} , так и рост интенсивности рассеяния в области 0.2 \AA^{-1} . На набухших образцах максимум $0.2 - 0.26 \text{ \AA}^{-1}$ является максимумом формы и характеризует средний размер обратной мицеллы. Оценка с помощью формулы Брэгга $d = 2\pi/s_{\text{max}}$ дает для диаметра мицеллы d величину от 25 до 30 Å в зависимости от концентрации сшивющего агента в катионите. На дифрактограммах сухих образцов в солевой форме, по-видимому проявляется и влияние межмицеллярной

интерференции, несколько сдвигающей максимум в область меньших векторов рассеяния и делающей его более отчетливым.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось обнаружить два уровня надмолекулярной структуры в сульфополистирольных катионитах КУ-2. Сорбированные ионы металла с сульфогруппами и молекулами связанной воды образуют небольшие ионные мультиплеты, формирующие упорядоченную упаковку полимерных макромолекул на масштабе 5 - 20 Å. В результате образования паракристаллической решетки этого уровня возникает максимум при 0.39 Å⁻¹. Слабая зависимость положения максимума от степени сшивания полимерной матрицы и от заряда противоиона указывает на то, что межплоскостное расстояние паракристаллической решетки отражает характерные размеры данного полимера, не связанные с ММР, например, эффективный размер химического или физического узла, персистентную длину жесткого участка макромолекулы.

Более высокий структурный уровень в значительной степени определяется степенью сшивания матрицы ионообменной смолы. На этом уровне надмолекулярная структура характеризуется наличием ионных ассоциатов типа обратных мицелл с характерными размерами ~30 Å, о чем свидетельствует максимум мицеллярного типа при ~0.22 Å⁻¹. Размеры мицелл возрастают при уменьшении плотности сшивания смолы.

Авторы выражают большую признательность и благодарность за содействие в проведении экспериментов по малоугловой рентгенографии и полезные консультации сотрудникам Института кристаллографии РАН (Москва) Л.А. Фейгину, Л.Ю. Могилевскому, А.И. Дембо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacKnight W.J., Taggart W.P., Stein R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. № 45. P. 113.
2. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
3. Aldebert P., Dreyfus B., Gebel G., Nakamura N., Pinery M., Volino F. // J. Phys. (Paris). 1988. V. 49. № 12. P. 2101.
4. Ребров А.В., Озерин А.Н., Свергун Д.И., Боброва Л.П., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1593.
5. Toriumi H., Weiss R.A., Frank H.A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2104.
6. Yarusso D.J., Ding Y.S., Pan H.K., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2073.
7. Fitzgerald J.J., Kim D., Weiss R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1986. V. 27. № 1. P. 3.
8. Богатырев В.Л., Юрьев Г.С., Яхин В.С. Рентгенография ионитов. Новосибирск: Наука, 1982.
9. Leung L., Bailly C., O'Gara J.F., Williams D.J., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Polym. Commun. 1987. V. 28. № 1. P. 20.
10. Заграй Я.М., Танциора Т.П., Симонов И.Н., Мищенко Н.И., Довгуша П.И. // Вопросы химии и хим. технологии. 1989. Вып. 91. С. 96.
11. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
12. Peiffer D.G., Weiss R.A., Lundberg R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1503.
13. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 410.
14. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
15. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969.
16. Солдатов В.С., Старобинец Г.Л. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 3. С. 61.

Roentgenographic Studies of the Structure of KU-2 Sulfocationites

V. V. Litvinenko, Ya. M. Zagrai, I. N. Simonov, and P. I. Dovgusha

Kiev Technological Institute of Light Industry, ul. Nemirovicha-Danchenko 2, Kiev, 252011 Ukraine

Abstract – A series of sulfopolystyrene cationites KU-2 with varied cross-linking density was studied using SAXS and WAXS. The SAXS patterns of the dry samples saturated with the uni-, bi-, and trivalent metals revealed two diffuse maxima corresponding to the Bragg distances of 16 and 35 Å. The inference is made that those maxima are due to formation of two types of ionic associates in the bulk of cationites. The Bragg maximum at 0.39 Å⁻¹ corresponds to small-scale clusters that form the system of microchannels owing to packing ordering of polymeric macromolecules. The reflection at 0.18 - 0.25 Å⁻¹ corresponds to relatively larger associates with the structure of inverse micelles, which associates form in loosely cross-linked domains of the polymer. A model of supermolecular structure of sulfopolystyrene cationites taking the association of ions into account is proposed.