

УДК 541.64:539.2

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУР ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ КУ-2 И АНИОНИТОВ АВ-17

© 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 проведено сравнительное исследование надмолекулярной структуры сульфокатионита КУ-2 и высокоосновного анионита АВ-17, имеющих одинаковую полистирольную матрицу. Обнаружено, что микроструктура анионита более рыхлая. В ионитах обоих типов имеются ионные кластеры типа сферических обратных мицелл диаметром 25 - 30 Å. В то же время в катионитах существует упорядоченность ближайших макромолекул за счет формирования небольших ионных мультиплетов на масштабном уровне 5 - 20 Å, который отсутствует в анионообменных смолах.

Широкий интерес исследователей в последние 20 - 25 лет привлекли к себе иономеры – полукристаллические и аморфные материалы с невысокой (до 10 - 15 мол. %) концентрацией ионогенных кислотных групп [1]. Столь пристальное внимание связано не только с практической значимостью иономеров как основы для производства ионообменных мембран, но и с обнаруженным в таких материалах интересным явлением ионной ассоциации. К сожалению, почти все имеющиеся в литературе данные по ионной ассоциации в иономерах относятся к катионообменным веществам с сульфоновыми и карбоновыми ионогенными группами. Результаты изучения анионитов [2] неполны и часто противоречивы.

В процессе исследования надмолекулярной структуры ионитов мы предприняли попытку провести сравнительный анализ строения катионо- и анионообменных смол с одинаковой полимерной матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы промышленных полистирольных ионитов: сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 и высокоосновного анионита с группами четвертичного аммониевого основания АВ-17.

Эксперименты проводили на серии катионитов КУ-2 с разным содержанием сшивателя – дивинилбензола (ДВБ) 4, 8 и 20% и анионите АВ-17-8, концентрация сивающего агента в котором составляла 8%. Очистку и кондиционирование смол осуществляли по стандартной методике [3]. Учитывая невысокую термическую стабильность гидроксильной формы высокоосновных анионитов и возможность сорбции ими атмосферной углекислоты, аниониты сушили

при более низкой температуре, чем катиониты: образцы в солевой форме при 95 - 100°C, образцы в гидроксильной форме при 80°C в сушильном шкафу с вакуумной откачкой.

Полная обменная емкость ионитов, определенная титрованием, составляла 4.84, 5.04, 4.47 мг-экв на 1 г сухой смолы в Н-форме для КУ-2-4, КУ-2-8 и КУ-2-20 соответственно и 3.76 мг-экв на 1 г сухой смолы в ОН-форме для АВ-17-8.

Широкоугловые дифрактограммы регистрировали на порошковом дифрактометре HZG-4 при съемке на отражение, малоугловые – при съемке на просвет на установке с одномерным позиционно-чувствительным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Широкоугловые дифрактограммы катионо- и анионообменных смол с одной и той же полистирольной матрицей существенно различаются. На рис. 1 приведены дифрактограммы высушенных образцов различных форм анионита АВ-17-8 и катионита КУ-2-8. Видно, что в отличие от катионитов структура анионитов АВ-17-8 не претерпевает заметных морфологических изменений при насыщении более тяжелыми и имеющими большую электронную плотность противоионами. Об этом свидетельствует практически равномерное изменение интенсивности дифрактограмм во всем угловом диапазоне при переходе от одного противоиона к другому. В катионитах КУ-2 переход к более тяжелым катионам сопровождается не только общим ослаблением всей кривой рассеяния, но и ее деформацией – перераспределением интенсивности. Наблюдается рост интенсивности при $s \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ (в конформационно независимой области) и ее уменьшение при

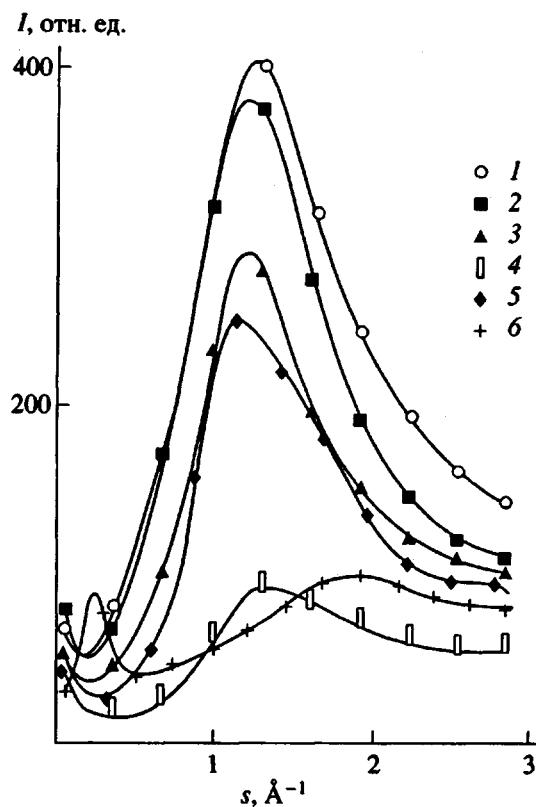


Рис. 1. Широкоугловые рентгенограммы сухих образцов полистирольных катионитов КУ-2-8 и анионитов АВ-17-8. Образцы АВ-17-8-ОН⁻ (1), (АВ-17-8)₂-SO₄²⁻ (2), АВ-17-8-Cl⁻ (3), АВ-17-8-I⁻ (4), КУ-2-8-H⁺ (5) и КУ-2-8-Ag⁺ (6); поправки на поглощение не введены.

$s \approx 1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$ – там, где начинают сказываться эффекты межмолекулярной структуры. Здесь $s = 4\pi s \sin \theta / \lambda$ – вектор рассеяния, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения. Факт деформации рентгенограмм катионитов рассматривается нами как подтверждение образования межмолекулярных ионных мультиплетов – димеров или небольших кластеров.

Сравнение кажущейся плотности $\rho_{\text{эксп}}$ анионитов АВ-17-8 с плотностью ρ_{An}^* , рассчитанной в предположении постоянства объема сухих образцов, независимо от вида противоиона

Противо-ион	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	ρ_{An}^* , г/см ³	$(\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{An}}^*) / \rho_{\text{эксп}}$, %
ОН ⁻	1.188	–	–
F ⁻	1.002	1.197	–19.5
Cl ⁻	1.158	1.270	–9.7
I ⁻	1.362	1.679	–23.3

Косвенным подтверждением гипотезы о плотном заполнении ионами металлов объема катионита является и неплохое совпадение измеренных экспериментально кажущихся плотностей сухих смол с плотностью, рассчитанной в предположении аддитивности плотностей поликислоты и катионной составляющей. В случае анионитов, считая объем сухой смолы V постоянным независимо от состава противоионов для плотности солевой формы сухого образца ρ_{An}^* получим

$$\begin{aligned} \rho_{\text{An}}^* &= [(m_{\text{OH}}^c - m_{\text{OH}}) + m_{\text{An}}] / V = \\ &= \rho_{\text{OH}}^c + (\rho_{\text{An}} - \rho_{\text{OH}}). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь m_{OH}^c – масса сухого анионита в основной форме, m_{An} и m_{OH} – массы анионов и гидроксильонов; ρ_{An}^* , ρ_{OH}^c – соответственно расчетная плотность анионита в солевой форме и экспериментально измеренная кажущаяся плотность в основной форме; ρ_{An} и ρ_{OH} – плотности сорбированных анионов и групп OH. Выражая ρ_{An} и ρ_{OH} через полную обменную емкость E и молярную массу μ

$$\rho_{\text{An}} = E\mu_{\text{An}}\rho_{\text{OH}}^c / z_{\text{An}},$$

$$\rho_{\text{OH}} = E\mu_{\text{OH}}\rho_{\text{OH}}^c,$$

где z_{An} – заряд аниона, получим в итоге

$$\rho_{\text{An}}^* = \rho_{\text{OH}}^c [1 + E(\mu_{\text{An}}/z_{\text{An}} - \mu_{\text{OH}})]. \quad (2)$$

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице. Если в случае катионитов максимальное различие экспериментальной и рассчитанной плотностей составляло ~15% (для КУ-2-8-Sn⁴⁺), то на анионитах минимальная разность 9.7% (для АВ-17-8-Cl⁻). На образцах с ионами фтора и йода расхождения достигают соответственно 19.5 и 23.3%. Иными словами, если объем катионита в высушеннем состоянии практически не зависит от того, насыщен он ионами металла или нет, то для анионитов сорбция противоиона сопровождается некоторым набуханием матрицы даже после ее высушивания. Можно говорить о том, что макромолекулы анионита обладают более высоким исключенным объемом по сравнению с катионитами. Вследствие этого широкоугловые рентгенограммы анионитов изменяются изоморфно (рис. 1).

Наиболее значительные различия в широкоугловых рентгенограммах катионо- и анионообменных смол наблюдаются в области $s \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. На дифрактограммах всех исследованных анионитов независимо от атомного номера, а значит и электронной плотности сорбированного аниона, отсутствуют ионные максимумы.

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния еще лучше отражают общие черты и различия в надмолекулярной структуре катионо- и ани-

онообменных смол с полистирольной матрицей. На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния сухих и набухших образцов, как и на широкоугловых рентгенограммах, отсутствуют максимумы в области $0.37 - 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 2, 3). Только на кривой рассеяния смолы АВ-17-8 с ионами хлора присутствует небольшой пик при $s = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$. Однако его амплитуда едва превышает уровень статистической погрешности экспериментальных данных. В то же время для образца с ионами йода, имеющими большую электронную плотность, максимума нет (рис. 2).

По-видимому, отсутствие максимума при 0.39 \AA^{-1} на дифрактограммах анионитов, имеющих одинаковую с катионитами КУ-2 полистирольную матрицу, еще раз ставит под сомнение непосредственную связь этого пика с существующими в ионитах микроканалами, контрастированными противоионами. Большее значение, очевидно, имеет характер взаимодействия противоионов с ионогенными группами, а также особенности гидратации ионов. Пик при 0.39 \AA^{-1} исчезает при переходе от ионного взаимодействия щелочных металлов с сульфогруппами катионитов КУ-2 к ионно-ковалентному взаимодействию комплексных катионов аммония и четырехвалентного олова, а также к взаимодействию ионогенных групп и противоионов в анионитах.

На сходство надмолекулярной структуры катионитов и анионитов указывает малоугловая часть кривых рассеяния ($s \leq 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) на рис. 2, 3. На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния набухших образцов анионитов АВ-17-8 в основной форме появляются два небольших максимума. Они расположены при 0.13 и 0.24 \AA^{-1} ($d_{\text{брз}} = 48$ и 26 \AA соответственно).

Небольшой максимум при $s \approx 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ занимает практически то же угловое положение, что и аналогичные пики для набухших катионитов КУ-2 в водородной и натриевой формах. Исследование катионитов с разной плотностью сшивания показало, что угловое положение этого максимума зависит от степени сшивания матрицы ионита и характеризует размеры ионных ассоциатов типа обратных мицелл. Очевидно, наличие мицеллярных ионных образований является общей чертой надмолекулярной структуры как катионо-, так и анионообменных смол. Мицелла формируется в слабосшитых областях ионитов. Ее ядро состоит из молекул воды, окружающих противоионы и ионогенные группы и свободных полимерных цепей, несущих ионогенные группы. Оболочка образована веществом матрицы смолы, обедненным ионогенными группами или более плотно сшитым. Пик при $0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ является пиком формы и характеризует средний диаметр обратной мицеллы – $20 - 25 \text{ \AA}$.

Форма максимума при 0.13 \AA^{-1} и тот же участок дифрактограммы сухого образца свидетельствуют, что этот максимум возникает в резуль-

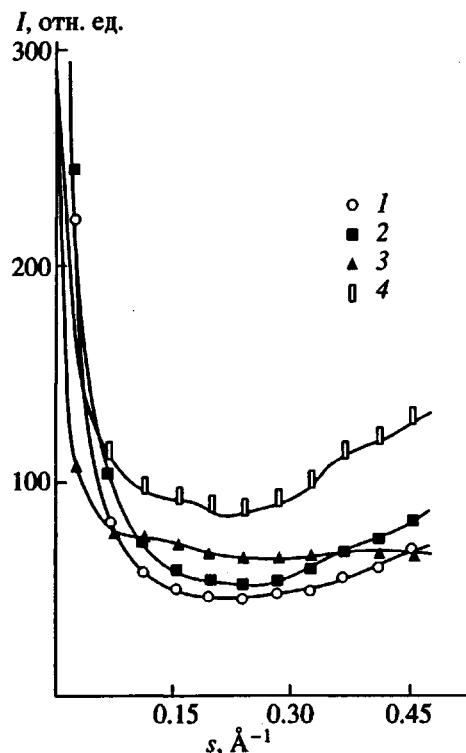


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния сухими образцами высокоосновного полистирольного анионита АВ-17-8 с противоионами OH^- (1), F^- (2), Cl^- (3), I^- (4).

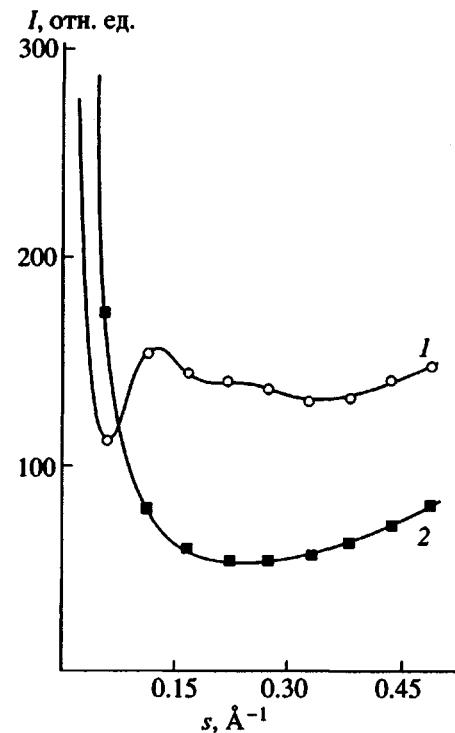


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для набухшего в воде (1) и сухого (2) анионитов АВ-17-8.

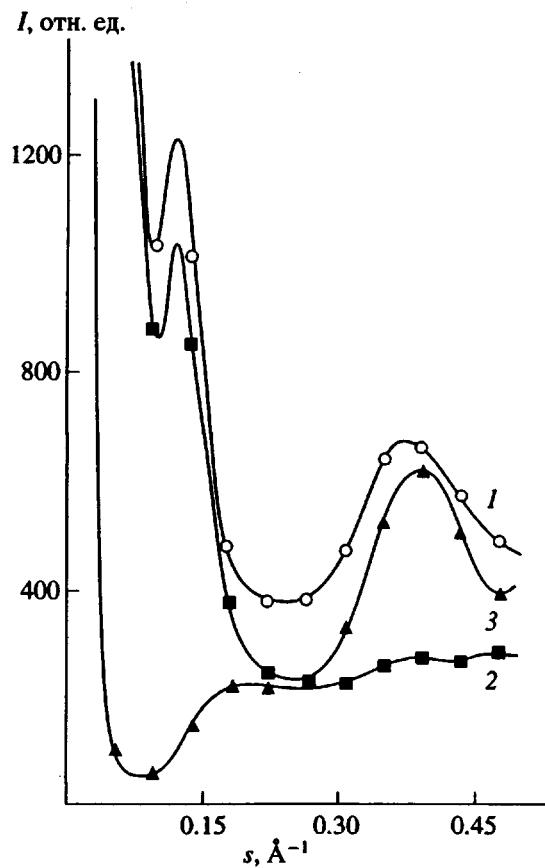


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния сухих образцов катионитов КУ-2-8, насыщенных ионами легких и тяжелых металлов: 1 – Cd^{2+} , 2 – Cs^+ , 3 – Na^+ .

тате межчастичной интерференции при высокой концентрации рассеивающих надмолекулярных мотивов (объемной доли мотивов в объеме образца). Аналогичное изменение формы кривых рассеяния предсказывается теорией рассеяния жидкостями Цернике и Принса при увеличении концентрации частиц. Оценивая по формуле Брэгга среднее расстояние между мотивами в паракристаллической решетке, получим $d_{\text{брэг}} = 50 \text{ \AA}$.

Пик при $0.12 - 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдался нами и на дифрактограммах сухих образцов катионита КУ-2-8, предварительно насыщенных некоторыми ионами тяжелых металлов, в частности, цезием Cs^+ и кадмием Cd^{2+} (рис. 4). Мы предположили, что этот максимум является брэгговским и возникает при интерференции на контрастированных ионами тяжелых металлов неоднородностях, обусловленных неравномерностью синтеза и сульфирования. Различия кривых малоуглового рассеяния катионитов КУ-2-8 с ионами легких и тяжелых металлов, например, натрием и цезием, обусловлены, по-видимому, как разной электронной плотностью, так и главным образом неодинаковой гидратацией противоионов. Образец с по-

ложительно гидратированным натрием содержит даже в высушеннем состоянии больше молекул связанный воды, чем катионит с ионами цезия. Более прочная сетка ионных и водородных связей в КУ-2-8- Na^+ приводит к некоторой гомогенизации сухой смолы на мицелярном уровне, уменьшению различия между сильно- и слабосшитыми участками.

В случае тяжелых слабогидратированных катионов структурирующее воздействие катиона на катионит слабее и области с разной плотностью сшивания разделены лучше. К тому же плотность ионогенных групп в сильношитых участках выше, чем в слабосшитых и эти участки лучше контрастируются тяжелыми металлами, имеющими высокую электронную плотность. Результатом этого является максимум 0.12 \AA^{-1} на КУ-2-8. В случае с набухшим анионитом АВ-17-8-ОН возможность наблюдать максимум 0.13 \AA^{-1} , по-видимому, обусловлена более слабой гидратацией анионов по сравнению с катионами. В результате матрица анионита меньше увеличивает свой объем при набухании, а микрофазное разделение участков с разной плотностью сшивания происходит полнее. Молекулы воды в анионите и катионы тяжелых металлов в катионите играют одинаковую роль в возникновении максимума $0.12 - 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ на кривых малоуглового рассеяния.

Данные широко- и малоугловой рентгенографии, дополненные измерениями плотности образцов позволяют заключить, что надмолекулярная структура полистирольных катионо- и анионообменных смол имеет определенные различия, во всяком случае на масштабах до $80 - 100 \text{ \AA}$. Отсутствие деформации широкоугловых дифрактограмм в области $0.8 - 2 \text{ \AA}^{-1}$, отсутствие максимума при 0.4 \AA^{-1} на кривых малоуглового рассеяния, а также высокий исключенный объем (большое отличие экспериментальной кажущейся плотности от суммы плотностей матрицы и противоионной составляющей) свидетельствует о том, что надмолекулярная структура анионита АВ-17-8 является более рыхлой по сравнению со структурой катионитов КУ-2, несмотря на одинаковую полимерную матрицу. Для анионита АВ-17 характерно изоморфное изменение размеров сетки (растяжение) при насыщении его анионами и последующей сушке. Поэтому морфология анионита не изменяется при переходе от основной к солевой форме. В катионитах наблюдается явление структуризации на надмолекулярном уровне под действием ионов металла.

В то же время в области малых углов рассеяния ($s < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) дифрактограммы демонстрируют сходство надмолекулярного строения катионо- и анионообменных смол в набухшем состоянии на масштабах больше 20 \AA . Появление одного или двух максимумов в диапазоне векторов рассеяния от 0.1 до 0.25 \AA^{-1} – результат интерференции

рентгеновского излучения на ионных ассоциатах типа обратных мицелл, содержащих противоионы и молекулы воды. На интенсивность и угловое положение этих максимумов существенным образом влияет степень сшивания матрицы ионита.

Таким образом, принципиальное различие в надмолекулярной структуре катионо- и анионообменных смол состоит в разном количестве структурных уровней. Более точно, можно говорить о различной степени упорядоченности ионитов на некоторых структурных уровнях. В катионитах существует упорядоченность макромолекул с помощью сорбированных катионов металла на уровне небольших ионных мультиплетов ($5 - 20 \text{ \AA}$). В результате образования паракристаллической решетки этого уровня и возникает максимум 0.39 \AA^{-1} . После диссоциации полиэлектролита мультиплетная упорядоченность сохраняется только в сильносшитых участках катионита. По-видимому, в таких областях возможно и изменение механизма ионного транспорта, например, переход от диффузии в электролите и слабосшитых участках смол к миграции при незначительном перемещении гидратных оболочек противоионов [4]. Упорядоченность надмолекулярной структуры на уровне $5 - 20 \text{ \AA}$ в анионитах

не наблюдается, что обусловлено, очевидно, природой взаимодействия неметаллических ионов.

Более высокий структурный уровень связан с характером ММР макромолекул ионита и определяется степенью сшивания ионообменной смолы. На этом уровне в надмолекулярной структуре катионитов и анионитов наблюдаются сходные черты. Структура характеризуется наличием ионных ассоциатов типа обратных мицелл с диаметром порядка $25 - 30 \text{ \AA}$, соответствующим максимуму при $\sim 0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Пик 0.13 \AA^{-1} в случае АВ-17-8-ОН – результат межклластерной (межмицеллярной) интерференции, возникающей в результате разделения сильно- и слабосшитых областей матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. // *J. Macromol. Sci., Macromol. Rev.* 1988. V. 28. № 1. P. 99.
2. Захарова Н.С., Чашина О.В., Захаров Б.Г. // *Журн. физ. химии.* 1974. Т. 48. № 2. С. 295.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. *Методы исследования ионитов.* М.: Химия, 1976.
4. Spitsyn M.A., Andreev V.N., Rkishtalik L.I., Frumkin A.N. // *Extended Absts 87th Meeting Intern. Society of Electrochem.* Vilnius, 1986. V. 2. P. 397.

A Comparative Study of the Structure of Polystyrene-Based KU-2 Cationites and AV-17 Anionites

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 comparative study of supermolecular structure of sulfopolystyrene KU-2 cationite and highly basic AV-17 anionite having similar polystyrene matrix was performed using SAXS and WAXS. The structure of the anionite was found to be more loose. Both types of ion-exchange resins exhibit ion associates with the structure of spherical inverse micelles $25 - 30 \text{ \AA}$ in diameter. At the same time, the cationites additionally exhibit a short-range ordering of macromolecules due to small ion clusters on the scale of $5 - 20 \text{ \AA}$, which does not reveal itself in anionites.