

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ОТРЕЗКОВ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ КАТИОНИТОВ НА ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОГРУПП¹

© 1996 г. В. С. Солдатов, В. И. Гоголинский, В. М. Зеленковский, А. Л. Пушкарчук

Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 11.03.96 г.

В приближении молекулярной механики с использованием ранее разработанной нами методики исследованы нерегулярности строения линейных отрезков сульфополистирольных цепей. Показана зависимость распределения вероятностей гущений функциональных групп от типа нерегулярности. Установлена взаимосвязь между вероятностью существования микроструктур с тремя ближайшими соседями и появлением сложных (S-образных) экспериментальных зависимостей свойство–состав для полиэлектролитов и ионитов с низкой сетчатостью.

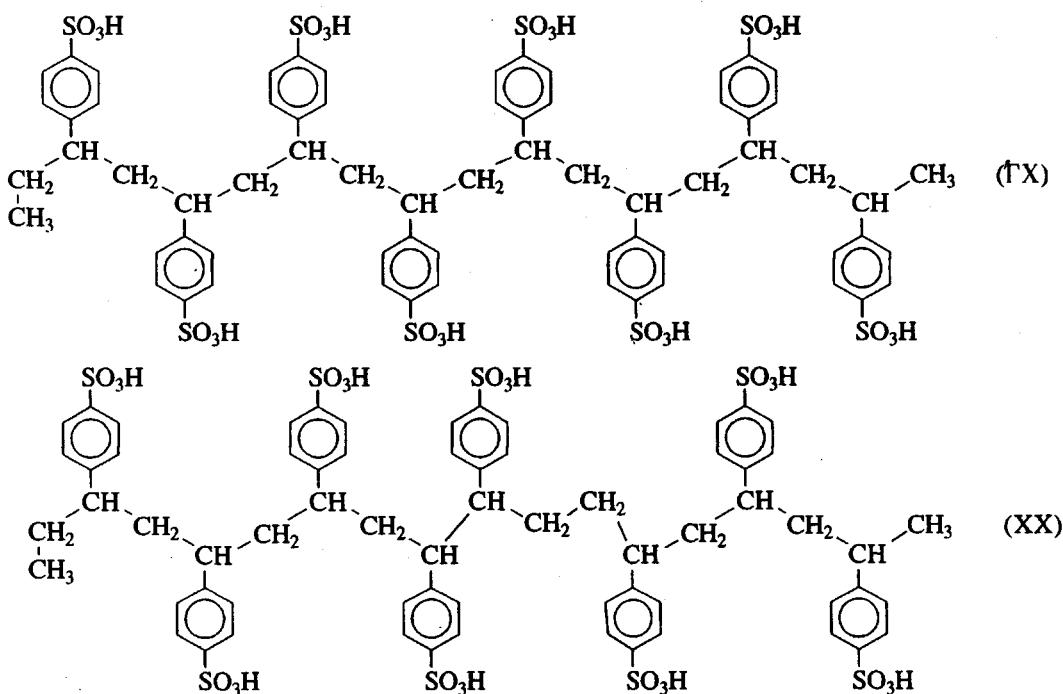
В работах [1–3] развита модель, в соответствии с которой свойства ионообменных систем определяются числом ближайших соседей для выделенных обменных центров (функциональных групп) ионита. Под соседями имеются в виду обменные центры, которые попадают в сферу определенного радиуса, описанную вокруг выделенного центра. Радиус сферы определяется по методике [1, 2], а ближайшими соседями называются функциональные группы, находящиеся на таком расстоянии от выделенной группы, при котором их влияние на энергию обмена ионов существенно при заданной точности эксперимента.

Вероятность P_i того, что некоторая обменная группа имеет i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) ближайших соседей, является важнейшим параметром модели,

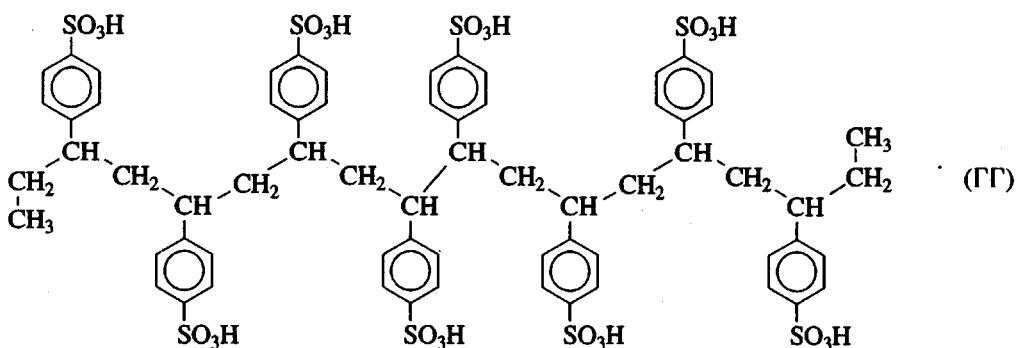
определяющим степень сложности зависимостей свойство–состав ионообменных систем.

В нашей предыдущей работе [2] предложен метод оценки этих вероятностей для сульфополистирольных цепей и путем сравнения расчетных и экспериментальных данных показано, что ближайшими соседями могут считаться группы, удаленные на расстояние от наблюдаемого центра не более 10 Å.

В работе [2] было принято, что сульфополистирольная цепь построена из мономеров, соединенных в порядке “голова к хвосту” (ГХ), что традиционно считается наиболее вероятным способом их соединения. Однако в реальных полимерах возможно существование и других структур – “голова к голове” (ГГ) и “хвост к хвосту” (ХХ).



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (код проекта Ф43-119).



В настоящей работе рассмотрена вероятность существования структур с различным числом соседей (от 0 до 5) для нерегулярных сульфополистирольных цепей с сульфогруппой в *пара*-положении относительно основной цепи. Нерегулярностью мы называем в данном случае наличие участка типа ГГ или ХХ. Во фрагментах из восьми мономеров допускаем одну нерегулярность. Вероятность существования данных структур в литературе практически не изучена, что не в последнюю очередь определяется экспериментальными трудностями при их исследовании. Поэтому в рамках квантово-химического метода MNDO мы провели теоретическую оценку относительной энергетики образования нерегулярностей в цепях, состоящих из четырех мономеров. Расчеты энергии структур показали, что существование всех видов соединений равновероятно.

Расчеты вероятностей P_i проводили по методике, подробно изложенной в работах [1, 2]. Использовали формулу, согласно которой вероятность P_i присутствия i соседей в полимерной сети определяется суммированием по всем выделенным элементарным фрагментам M_k с учетом их конформационного распределения и концентраций

$$P_i = \sum p_i(k) s_k, \quad (1)$$

где $p_i(k)$ – вероятность присутствия i соседей в выделенном элементарном фрагменте M_k ; s_k – доля фрагментов M_k . В случае рассмотрения элементарных фрагментов одного типа s_k определяется большинственным распределением

$$s_k = \frac{\exp(-E_k/RT)}{\sum_j \exp(-E_j/RT)} \quad (2)$$

В уравнении (2) E_k и E_j – энергии соответствующих конформеров, а суммирование ведется по всем рассматриваемым конформационным состояниям. Структурные и энергетические параметры различных конформационных фрагментов определяли с помощью расчетов в приближении молекулярной механики (силовое поле MM2) [4].

В соответствии с методикой, изложенной в работах [1, 2], рассматривали наборы конформационных состояний, отличающихся начальной симметрией фрагментов. Из них отобраны состояния, являющиеся энергетически наиболее выгодными.

На рис. 1 представлены полученные в результате расчетов гистограммы вероятностей существования структур с различным количеством соседей в зависимости от расстояния от центральной группы. Видно, что наличие в отрезке цепи нерегулярностей типа ХХ или ГГ вызывает существенное изменение распределения вероятностей, что может оказаться на тех свойствах сульфополистирольных ионитов и полиэлектролитов, для которых важна конфигурация цепи. В частности, это существенно для селективности ионитов к большим органическим ионам и способности полиэлектролитов образовывать комплексы с органическими ионами или молекулами. Существенным оказывается это влияние и для обмена неорганических ионов.

В работах [1–3] показано, что основное влияние на зависимость избирательности от состава оказывают те обменные центры, которые расположены на расстоянии не более 10 Å от центральной группы. Вероятность того, что на таком расстоянии находится более двух соседних групп в регулярной линейной цепи ("голова к хвосту") оказалась очень маленькой, и этому в основном соответствуют свойства линейных и слабосетчатых полиэлектролитов. В данном случае обычно наблюдаются экспериментальные зависимости свойство–состав, описываемые полиномом второй степени (в рамках нашей модели степень полинома совпадает с максимальным числом ближайших соседей) [5].

Однако в литературе [6] имеются особо тщательно выполненные работы, в которых можно наблюдать S-образный характер зависимости логарифма кажущейся константы равновесия от состава, что соответствует полиному по крайней мере третьей степени. Напомним, что роль сшивок в данном случае мала, и, следовательно, возможны структуры линейных цепей, в которых вероятность присутствия трех соседей P_3 достаточ-

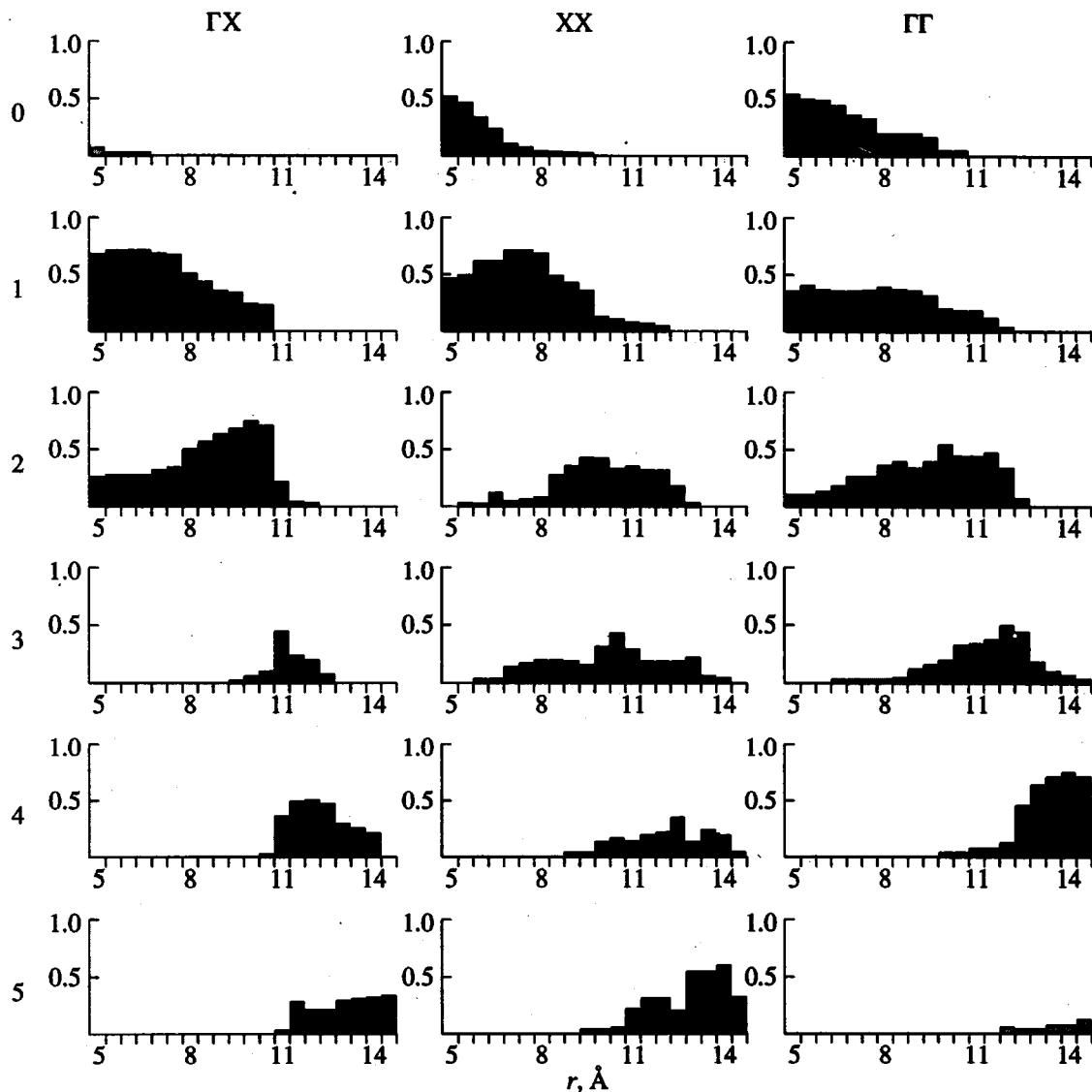


Рис. 1. Гистограммы рассчитанных значений вероятностей присутствия 0–5 соседей в модельных фрагментах сульфированной полистирольной цепи при изменении радиуса сферы взаимодействия от 5 до 14 Å. По горизонтальной оси отложены значения радиуса сферы взаимодействия r , по вертикальной оси – вероятности. Цифры слева – число соседей.

но велика. Из рис. 2 видно, что такие структуры могут наблюдаться для отрезков цепей, имеющих нерегулярности в виде соединения “голова к голове” или “хвост к хвосту”. Рисунок показывает, что значения P_3 в регулярной цепи ничтожно малы, в соответствии с данными наших предыдущих расчетов [1, 2]. Полученный результат представляет определенный интерес, поскольку в работах [1, 2] использовали силовое поле типа COSMIC [7], тогда как применение более совершенного расчетного метода в данной работе не привело к качественному изменению результатов.

В то же время для цепей с нерегулярностями вероятности P_3 весьма велики. При $R = 10$ Å их значения для исследуемых структур таковы: регу-

лярная (тип ГХ) – 0.04; тип ГГ – 0.29; тип ХХ – 0.19.

Если в среднем содержание таких фрагментов в полимере существенно, и статистически они в сумме составляют 50%, то вероятность $i \geq 3$ в полимере будет около 12%. Это вполне можно заметить при тщательной постановке эксперимента и исследовании функции свойство–состав на концах экспериментальной кривой, при $X \rightarrow 0$ и $X \rightarrow 1$ (X – эквивалентная доля обменного иона в ионите) [8, 9].

Таким образом, из настоящей работы следует, что нерегулярности строения линейных отрезков сульфополистирольных цепей, вызванные наличием соединений типа “хвост к хвосту” или “голов-

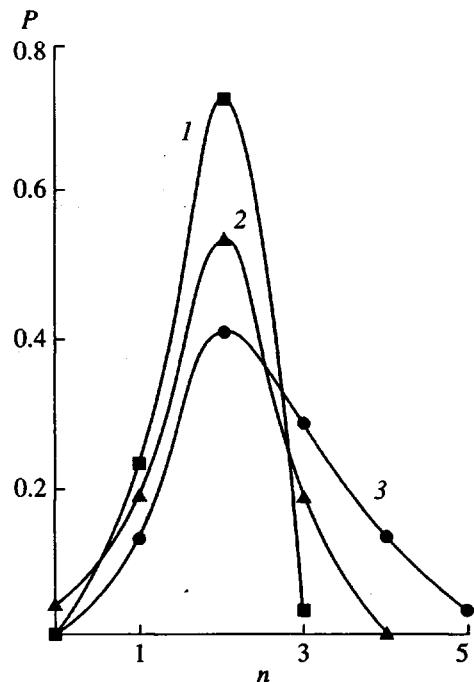


Рис. 2. Вероятности P присутствия 0–5 соседей при радиусе сферы взаимодействия 10 Å (n – число соседей). 1 – структура “хвост–хвост”, 2 – структура “голова–хвост”, 3 – структура “голова–голова”.

ва к голове” обусловливают существенное изменение распределения вероятностей существования сгущений функциональных групп. В

частности, это приводит к сильному росту вероятности существования микроструктур с тремя ближайшими соседями и, следовательно, к возможности сложных (S-образных) зависимостей свойство–состав для полиэлектролитов и ионитов с низкой сетчатостью. Это подтверждается имеющимися экспериментальными данными [6, 8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Докл. АН Беларуси. 1993. Т. 37. № 2. С. 143.
- Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 1. С. 63.
- Солдатов В.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 34. № 3. С. 664.
- Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1968.
- Soldatov V.S. // Reactive Polymers 1993. V. 19. № 1/2. P. 105.
- Архангельский Л.И., Матерова Е.А., Михайлова С.С., Лепнев Г.П. Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С. 60.
- Vinter J.G., Davis A., Saunders M.R. // J. Comp.-Aided Mol. Design. 1987. № 1. P. 31.
- Солдатов В.С., Кубаева З.И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2060.
- Солдатов В.С., Кубаева З.И., Матюкевич Т.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 1. С. 102.

Interplay between the Structure of Sulfonated Polystyrene Fragments in Cationites and the Spatial Arrangement of Sulfo Groups

V. S. Soldatov, V. I. Gogolinskii, V. M. Zelenkovskii, and A. L. Pushkarchuk

Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

Abstract—The structural irregularities in linear fragments of sulfopolystyrene chains were studied in terms of molecular mechanics using the method developed previously. The probability distribution for assemblies of functional groups was shown to depend on the irregularity pattern. It was ascertained that the intricate (S-shaped) experimental structure–property relationships observed for polyelectrolytes and ionites with a low degree of cross-linking are associated with the occurrence of microstructures with three nearest neighbors.