

УДК 541.64:539.199

ВЕРОЯТНОСТНАЯ ОЦЕНКА ОБЪЕМНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФОГРУПП В КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ ФРАГМЕНТАХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЕТОК

© 1999 г. В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная, В. И. Гоголинский,
В. М. Зеленковский, А. Л. Пушкарчук

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 27.05.98 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

В приближении молекулярной механики оценены вероятности присутствия сульфогрупп на различных расстояниях от наблюдаемой группы в кольцевых фрагментах стирол-дивинилбензольной сетки. Показано, что вероятность существования более двух соседей велика в некоторых из колец с 5–7 мономерными единицами, что может быть причиной сложной зависимости свойств от состава ионита.

Полистирольные сетки являются основой ионитов, и их структура в значительной степени влияет на свойства ионитов и избирательность ионного обмена. Последняя выражается через зависимость кажущейся константы равновесия обмена K конкурирующей пары ионов в системе ионит–раствор от степени обмена \bar{X} , равной эквивалентной доле замещающего иона в фазе ионита. В работе [1] было показано, что аддитивные свойства ионита Y , зависят от \bar{X} и структурных параметров ионита в соответствии с уравнением (1), которое приведено ниже.

Нами предложена методика нахождения структурных параметров произвольных полимерных сеток ионитов, заключающаяся в описании исследуемой системы с помощью набора вероятностей P_i того, что обменный центр C имеет i ближайших соседних обменных центров [2–6]. При этом под P_i понимается вероятность нахождения i обменных центров в объеме, ограниченном сферой радиуса R_s , описанной вокруг центра C . Эти параметры входят в уравнение составное свойство математической модели, развитой в работе [1]

$$Y = \sum_{i=0,n} P_i \sum_{j=0,i} \frac{i!}{(i-j)! j!} y(i-j, j) (1 - \bar{X})^{(i-j)} \bar{X}^j, \quad (1)$$

где Y – некоторое аддитивное свойство ионного обмена (в том числе $\lg K$), n – наибольшее число соседних мест обмена, $y(i, i-j)$ – константы модели, смысл которых раскрывается в работе [1]. Константы i и P_i являются структурными параметрами, характеризуют объемное распределение функциональных групп и должны находиться для каждой конкретной структуры отдельно.

В работе [2] нами был предложен метод компьютерного моделирования статистических полимерных сеток. В соответствии с этим методом сетка представляется в виде совокупности небольшого числа элементарных фрагментов, содержащих по 8–10 мономерных единиц. Считалось, что структура сетчатого полимера может быть описана совокупностью линейных отрезков, Н- и Т-образных узлов сшивки [2]. Для каждого такого фрагмента методом молекулярной механики [7] можно рассчитать наиболее вероятные расстояния между центрами функциональных групп, а затем их статистической обработкой найти частоты (приближенно – вероятности) того, что функциональная группа имеет n соседних групп, расположенных в сфере радиуса R_s , с центром, расположенным в ее середине. Эта задача была решена [2] для практически важного примера: сетки, образованной ПС, сшитым m - или n -дивинилбензолом с сульфогруппой в фенильных кольцах в *пара*-положении. Было установлено,

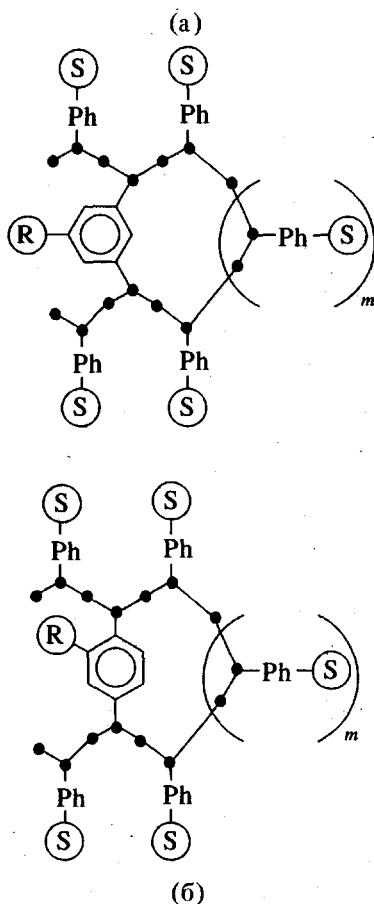
что ближайшими соседями могут считаться группы, расположенные на расстоянии от рассматриваемой группы не более 10 \AA , которое названо радиусом взаимодействия R_s .

Уравнение (1) является полиномом степени i от \bar{X} . Поэтому по степени полинома, описывающего экспериментальную зависимость состав-свойство ($Y = f(\bar{X})$), можно получить информацию о структуре ионита. В частности, особое внимание исследователей привлекает факт появления аномалий в зависимостях $\lg K = f(\bar{X})$ при обмене ионов на сульфостирольных ионитах высокой сетчатости. Они проявляются в обращении рядов селективности с изменением \bar{X} , появлением S-образности или более сложных форм зависимостей $\lg K = f(\bar{X})$.

Такие особенности обусловлены энергетической неравноценностью обменных мест ионита. Физические причины этого для монофункциональных ионитов обсуждались, но каких-либо количественных подтверждений качественным объяснениям, приводимым в цитированных выше работах, дано не было. С точки зрения модели [5] такая неравноценность вызвана в ионитах на основе статистических сеток достаточно высокой вероятностью существования обменных мест с числом ближайших соседей больше двух. Это соответствует уравнению (1) со степенью $i \geq 3$, поскольку только в этом случае функция $\lg K = f(\bar{X})$ может иметь точку перегиба или более сложную форму. Нами было показано [4], что такое невозможно для регулярных линейных полимеров, но становится весьма вероятным для случая высокого содержания H-образных фрагментов с сульфированным кросс-агентом или для любых структур с нерегулярностями, вызванными высоким содержанием соединений "голова–голова" или "хвост–хвост". В указанных работах не принимали во внимание возможность существования еще одного вида элементарных фрагментов – малых колец, образованных остатками молекул дивинилбензола и нескольких (двух–шести) молекул стирола. Очевидно, что более крупные кольца могут быть представлены в виде сочетания H-образного узла и линейной цепи.

В настоящей работе приведены оценки структурных параметров i и P_i для малых колец. Их об-

щая структура может быть представлена следующим образом.



где $(S) = SO_3H$, $(R) = SO_3H$ или H , $m = 1–4$,

$Ph = \text{C}_6\text{H}_5$ (а – *пара*-, б – *мета*-дивинилбензольные структуры).

Такие фрагменты мы будем называть R -структурами. Расчеты проводили по методу, описанному в работе [2] для структур, содержащих от двух до шести молекулярных фрагментов в кольце для числа соседей от нуля до пяти и радиусов сфер от 5 до 15 \AA . Принято, что мономеры соединяются в порядке "голова к хвосту" [3–6].

Было изучено довольно большое количество структур, поэтому, чтобы избежать больших словесных описаний, возникает необходимость предложить их описательную номенклатуру. Для рассматриваемых здесь кольцеобразных фрагментов она приведена в таблице.

Ее структура следующая. Буквы обозначают тип фрагмента (R – кольца, цифра – общее число фенильных радикалов во фрагменте); первая цифра в скобках соответствует числу фенильных радикалов в кольце; вторая – тип молекулы

Вероятности присутствия n соседей для R -структур* при радиусе сферы взаимодействия 10 Å

n	$R5(3, n)$	$R5(3, n, s)$	$R4(2, m)$	$R4(2, m, s)$	$R7(5, n)$	$R7(5, n, s)$	$R7(5, m)$	$R7(5, m, s)$	$R8(6, n)$	$R8(6, n, s)$	$R8(6, m)$	$R8(6, m, s)$
0	0.289	0.000	0.023	0.203	0.000	0.000	0.179	0.000	0.000	0.000	0.145	0.143
1	0.261	0.086	0.962	0.491	0.848	0.668	0.439	0.443	0.187	0.144	0.468	0.286
2	0.347	0.487	0.015	0.268	0.152	0.316	0.382	0.423	0.638	0.528	0.341	0.199
>2	0.103	0.427	0.000	0.039	0.000	0.017	0.000	0.134	0.176	0.329	0.047	0.373

* Обозначения структур приведены в тексте.

кросс-агента, в нашем случае m или n означает *мета-* или *пара*-дивинилбензол; третий символ – буква s свидетельствует о наличии или отсутствии функциональной группы в дивинилбензole.

Например, запись $R8(6, m, s)$ означает фрагмент с сульфирированным остатком *m*-дивинилбензола, содержащий восемь фенильных сульфирированных радикалов, из них шесть в составе кольца; запись $R4(2, n)$ означает фрагмент с несульфирированным *n*-дивинилбензольным остатком, содержащий четыре фенильных радикала, два из которых находятся в кольце.

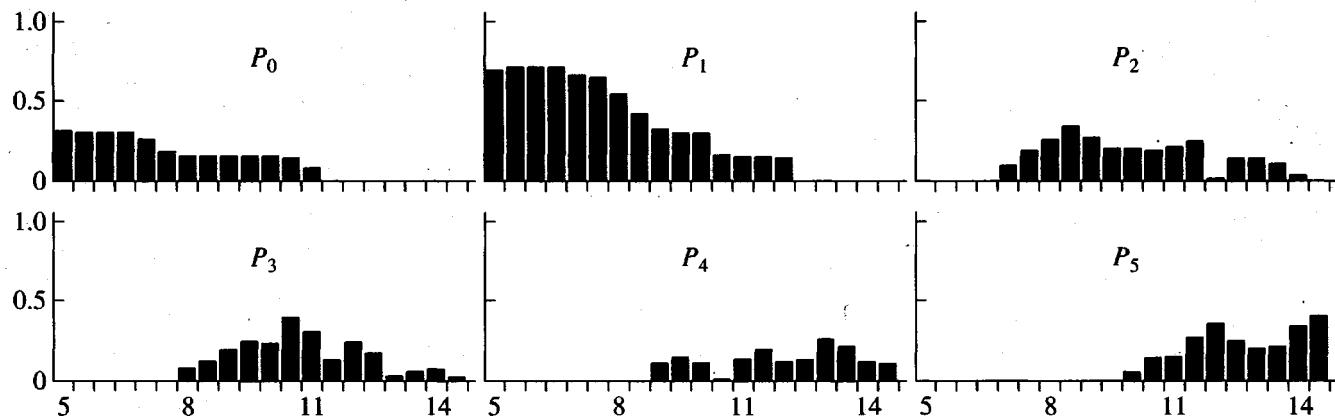
Структурные параметры и полную энергию системы для различных фрагментов определяли с помощью расчетов методом молекулярной механики (приближение MM2) [7]. Рассматривали наборы конформационных состояний, различающихся начальной симметрией фрагментов. Из них отобраны состояния, являющиеся энергети-

чески наиболее выгодными. Результаты расчетов иллюстрируют рис. 1 и таблица.

В таблице приведены данные о вероятности существования в различных кольцеобразных фрагментах сульфогрупп с числом ближайших соседей на расстоянии, не превышающем радиус взаимодействия. Видно, что наличие сульфогрупп повышает вероятность присутствия n соседей.

На рис. 1 представлен пример гистограммы, полученной в результате расчетов вероятностей существования структур $R8(6, m, s)$ с различным количеством соседей в зависимости от расстояния от центральной группы. В этом примере существует значительное количество сульфогрупп, имеющих вероятности более P_2 . Вероятности выше P_4 практически невозможны.

Предварительные расчеты полной энергии для изучаемых фрагментов показали, что существование структуры типа $R4(2, n)$ и $R4(2, n, s)$ энергетически невыгодно, и минимально возможными



Гистограммы рассчитанных значений вероятностей присутствия 0–5 соседей (P_i , $i = 0–5$) в R -структуре для случая $R8(6, m, s)$ при изменении радиуса сферы взаимодействия от 5 до 14 Å. По горизонтальной оси отложены значения радиуса сферы взаимодействия в Å, по вертикальной оси – вероятностей.

структурами в этом случае являются фрагменты $R5(3, n)$ и $R5(3, n, s)$. В то же время из расчетов следует, что существование структуры типа $R4(2, m)$ и $R4(2, m, s)$ энергетически возможно, хотя обе структуры получились с несколько напряженными связями. Анализ результатов расчета показал, что вероятность существования двух ближайших соседей P_2 , для рассматриваемых структур высока, кроме фрагментов типа $R4(2, m)$ и $R4(2, m, s)$. Поскольку по расчетам связи для таких структур достаточно напряженные, данные, полученные для них, нетипичны для R -фрагментов и могут не рассматриваться. Для остальных фрагментов P_2 имеет существенное значение (по величине порядка 0.2 и выше) в области изменения R_s от 5.5 до 10 Å. Это означает, что сульфополистирольные ионообменные системы при любой сетчатости и нерегулярностях типа "кольцо", независимо от степени сульфирования сшивок описываются уравнением (1) не ниже второй степени.

Вероятность существования трех ближайших соседей P_3 , зависит от конкретного строения R -структур. Так, в частности, P_3 достигает существенных значений для структур типа $R5(3, n, s)$, $R8(6, n, s)$, $R7(5, m, s)$, $R8(6, m, s)$ при значениях $R = 10 \text{ \AA}$.

Вероятность существования четырех ближайших соседей P_4 пренебрежимо мала для всех структур, кроме фрагментов $R8(6, m, s)$. Для остальных фрагментов $P_4 < 0.1$, что позволяет пренебречь вкладами данной величины в уравнение (1).

Из полученных результатов видно, что увеличение сетчатости и создание условий полимеризации, благоприятствующих формированию R -структур в районе узлов сшивки полиэлектролитов, вызывает более сложное поведение функции $Y = f(\bar{X})$ в уравнении (1) за счет того, что она начинает описываться полиномами третьей и четвертой степени [1].

Таким образом, из настоящих расчетов следует, что нерегулярности строения, вызванные наличием соединений типа R -структур в области узлов сшивки Н-фрагментов обусловливают существенное изменение распределения вероятностей сгущений функциональных групп. В частности, это приводит к сильному росту вероятности обра-

зования микроструктур с тремя и четырьмя ближайшими соседями, в том числе и для случая несульфированных сшивок и, следовательно, к возможности сложных (S-образных) зависимостей свойство—состав для полиэлектролитов и ионитов в случае статистической полимеризации. Это подтверждается имеющимися экспериментальными данными [8–10].

Из анализа полученных результатов видно, что в процессе статистической полимеризации основным фактором, влияющим на рост вероятности локальных сгущений сульфогрупп и, следовательно, на усложнение зависимости свойство—состав ионообменных систем, является сульфирование узлов сшивки сульфостирольных ионитов. Не менее важную роль играют нерегулярности строения, обусловленные R -структурами в области узлов сшивки Н-фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Солдатов В.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 34. № 3. С. 664.
- 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., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1627.
- Soldatov V.S. // Reactive Polymers. 1993. V. 19. № 1/2. P. 105.
- Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Докл. АН Беларуси. 1996. Т. 40. № 5. С. 65.
- Буркерт У., Эллинджер Н.Л. Молекулярная механика. М.: Мир, 1968.
- Архангельский Л.И., Матерова Е.А., Михайлова С.С., Лепнев Г.П. // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С. 60.
- Солдатов В.С., Кубаева З.И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2060.
- Солдатов В.С., Кубаева З.И., Матюкевич Т.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 1. С. 102.

Probabilistic Evaluation of the Spatial Distribution of Sulfonic Groups in the Ring Fragments of Polystyrene Networks

V. S. Soldatov, T. V. Bez'yazychnaya, V. I. Gogolinskii, V. M. Zelenkovskii,
and A. L. Pushkarchuk

*Institute of Physical and Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

Abstract—The probability of the presence of sulfonic groups at various distances from a given group in the ring fragments of a styrene--divinylbenzene network is estimated using the approximation of molecular mechanics. The probability of having more than two neighbors is large in some of the rings containing 5--7 monomer units, which may account for a complicated dependence of the properties of ion-exchangers on their composition.