



УДК 541.183; 547.461.2

Структура и сорбционные свойства стиролдивинилбензольного сополимера и анионообменника на его основе

Ланцузская Е.В.¹, Орос Г.Ю.¹, Крисиллов А.В.²,
Селеменев В.Ф.¹, Зорина А.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Воронежский институт правительственной связи (филиал) Академии Федеральной службы охраны
Российской Федерации, Воронеж

Поступила в редакцию 20.03.2014 г.

Аннотация

Определено соотношение элементарных звеньев анионообменника АВ-17-8, в которых содержатся и отсутствуют четвертичные группы в стирольном кольце. Показана определяющая роль наличия функциональных групп в стирольных кольцах матрицы, обеспечивающих гидратацию ионообменника, доступность ионообменных групп в полимере и фиксацию целевого вещества в фазе смолы. Определены параметры пленки раствора щавелевой кислоты на поверхности гранул сополимера стирола и дивинилбензола.

Ключевые слова: анионообменник, неионогенный сорбент, щавелевая кислота, гидратация, моделирование структуры.

The relation of AV-17-8 anion-exchanger elementary units with and without quarternary groups in styrene ring. The determining role of functional groups in hydration and sorption is shown. The parameters of oxalic acid solution film on the styrene-divynilbenzene co-polymer surface are determined.

Keywords: anion-exchanger, non-ionic sorbent, oxalic acid, hydration, structure modeling

Введение

Количественная мера способности ионообменника поглощать противоионы, то есть его емкость, является важнейшей физико-химической характеристикой, определяющей количество ионообменного материала, необходимого для решения конкретной технологической задачи. Содержание противоионов целевого вещества в ионообменнике определяется числом фиксированных ионов матрицы смолы. Для сильнокислотных сульфокатионитов достигается полное моносulfирование полистирола, сшитого дивинилбензолом, и их удельная емкость практически не зависит от количества поперечных связей, так как эквивалентные массы элементарных ячеек стирола и дивинилбензола отличаются незначительно и теоретическая и экспериментально найденная емкость хорошо совпадают [1]. В случае анионообменника между этими значениями возможны заметные отклонения, так как не происходит полное замещение ароматических колец. От структуры

матрицы зависит величина взаимодействия, особенно за счет лондоновских сил, между растворенным веществом и матрицей [1].

Исследование структуры ионообменников, различных сорбентов и полимеров давно привлекает внимание исследователей, не потеряло оно своей актуальности и сегодня. В литературе имеются рентгенографические данные, позволяющие оценить микроструктуру органических ионитов, в частности сульфокатионообменников [2,3]. Указанные авторы рассматривают разреженные модели, которые не дают представлений о размерах, геометрической форме пор и полостей в структуре сорбентов, стерических ограничениях свободного вращения полимерных цепей. В методе геометрического анализа для априорного определения структуры молекулярных кристаллов использованы объёмные геометрические модели [4,5]. Структура катионообменника КУ-2 проанализирована с помощью объёмной геометрической модели [6]. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах осуществлен методом атомно-силовой микроскопии [7]. Методом атомно-силовой микроскопии оценено влияние сорбции аминокислоты на состояние поверхности ионообменных мембран [8]. Осуществлено компьютерное моделирование структуры супрамолекулярных систем на примере карбоксильного и сульфокатионообменников [9]. Особенности морфологии сульфокатионообменных мембран на фторуглеродной основе МФ-4-СК, поверхностно модифицированных полианилином, рассмотрены в работе [10].

Однако сведения о морфологии поверхности материалов, полученных на основе анионообменников, ограничены. В работе [11] методом атомно-силовой микроскопии осуществлен анализ микрорельефа и шероховатости поверхности мембраны МА-41И, активным компонентом которой является изопористый сильноосновный анионит АВ-17И и мембраны МА-40 на основе полифункционального анионита смешанной основности ЭДЭ-10П [12].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и сорбционных характеристик стиролдивинилбензольного полимера и анионообменника на его основе.

Эксперимент

Объекты исследования – отечественный анионообменник АВ-17-8, сополимер стирола и дивинилбензола и щавелевая (этандиовая) кислота. Подготовку ионообменника к работе и определение основных характеристик осуществляли по [13,14]. Изотермы получали методом переменных концентраций в динамических условиях, контроль содержания воды в анионообменнике и полимере осуществляли по методикам, описанным в [15]. Фазы ионита и раствора разделяли в центрифужном поле 20g в течении 300 секунд. Концентрацию ионов водорода определяли методом кислотного титрования с фенолфталеином, оксалат-ионы – перманганатометрически [16] после отделения смолы от равновесного раствора и вытеснения собата 250 мл KNO_3 0,1 моль/дм³.

Обсуждение результатов

Известно [1], что для анионообменника, полученного из сшитого дивинилбензолом полистирола, при введении фиксированных ионов в матрицу смолы не достигается полное замещение ароматических колец. Для определения

количества элементарных звеньев, содержащих фиксированные функциональные группы $N^+(CH_3)_3$ в стирольном кольце и фрагментов матрицы, не содержащих четвертичные аммониевые группы в своем составе, были взяты 4 партии сильноосновного анионита АВ-17-8 в хлоридной форме и определены их ёмкость и влажность (см. Табл. 1).

Таблица 1. Ёмкость и влагосодержание различных партий анионита АВ-17-8

| № партии | Ёмкость, ммоль/г | Влажность, % |
|----------|------------------|--------------|
| 1 | 3.00 | 12.38 |
| 2 | 3.19 | 13.12 |
| 3 | 3.37 | 14.74 |
| 4 | 3.90 | 17.06 |

Для дальнейших расчетов использовано среднее значение емкости 3,36 мг-экв/г и учтено остаточное количество воды – 1 моль на функциональную группу после высушивания образцов при 378К до постоянной массы [17]. Массу смолы ($m_{см}$) представляли в виде суммы массы матрицы (m_m), массы противоионов $m_{пр}$ и массы воды (m_{H_2O}) [15]:

$$m_{см} = m_m + m_{пр} + m_{H_2O} \quad (1)$$

Масса матрицы (m_m) состоит из двух слагаемых: массы фрагментов, содержащих фиксированные ионы ($m_{фикс}$) и массы фрагментов с незамещенными ароматическими кольцами (m_0):

$$m_m = m_{фикс} + m_0 \quad (2)$$

Учитывая строение элементарных звеньев анионита АВ-17-8 [18], была рассчитана эквивалентная масса звена с активной группой ($\mathcal{E}_{фикс} = 176,26$) и без активной группы ($\mathcal{E}_0 = 131,10$). Масса фрагментов с фиксированными группами определена как произведение емкости смолы (E) на эквивалентную массу:

$$m_{фикс} = \mathcal{E}_{фикс} \cdot E \quad (3)$$

Масса фрагментов без активных групп определена по разности массы матрицы и массы фрагментов с функциональными группами $N^+(CH_3)_3$:

$$m_0 = m_m - m_{фикс} \quad (4)$$

С учетом эквивалентной массы \mathcal{E}_0 рассчитано количество молей q_0 незамещенных ароматических колец в 1 грамме смолы:

$$q_0 = m_0 / \mathcal{E}_0 = 1,74 \text{ ммоль} \quad (5)$$

Ёмкость смолы соответствует количеству фиксированных групп $E = q_{фикс}$, следовательно отношение

$$q_{фикс} / q_0 = n \quad (6)$$

указывает, сколько фрагментов с фиксированными противоионами приходится на один фрагмент без функциональных групп: $3,36 : 1,74 = 1,93 \sim 2$. Соответствующая структура представлена на рис. 1а, структура полимера с аналогичной матрицей без активных групп на рис. 1б.

Ранее авторами установлено, что расстояние между двумя фрагментами цепи, содержащими функциональные группы, способные к ионному обмену, позволяет фиксировать щавелевую кислоту в виде двухзарядного аниона [15].

В настоящей работе определено количество щавелевой кислоты (в мкмоль) в пленке раствора на поверхности полимера без ионогенных групп (сополимер стирола и 8% дивинилбензола)- аналога смолы АВ-17-8. В расчетах использован средний диаметр зерна полимера, равный 0,515 мм. Для определения числа гранул в 1 грамме сорбента была использована величина насыпной плотности. Насыпная плотность равна отношению массы сорбента к полному объёму, включающему

объем гранул и свободный объем между ними [13, с.96] Экспериментально измеренная насыпная плотность для неионогенного сополимера составляет $1\text{г}/\text{см}^3$. Такая же величина получена нами методом экстраполяции по данным работы [19]. Считая, что зерно сорбента с учетом пустот между гранулами занимает объем куба с ребром, равным диаметру гранулы, получаем число гранул

$$N_{\text{гранул}}=(1\text{см}/d)^3 \quad (7)$$

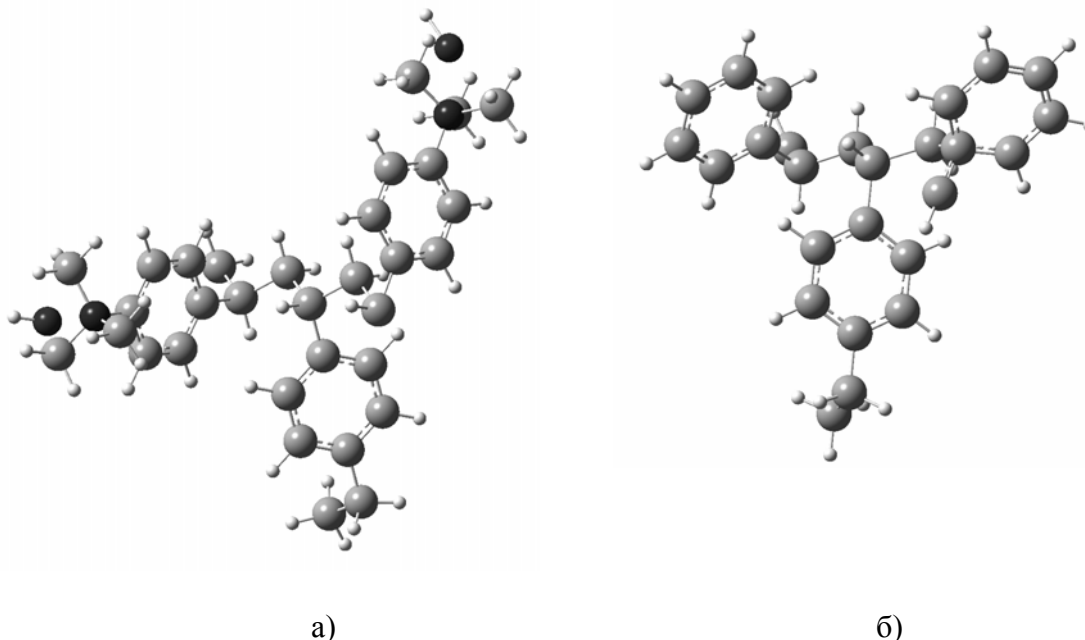


Рис. 1. Структуры фрагментов анионообменника АВ-17-8(а) и полимера с аналогичной матрицей без активных групп (б)

Для сорбента с гранулами диаметром $d=0,515\text{ мм}$ в 1см^3 содержится $N=7321$ гранула. Толщина пленки ΔR на поверхности сферической гранулы радиуса R равна:

$$\Delta R= R_0((1+3V_{\text{пл}}/(4\pi R_0^3))^{1/3}-1), \quad (8)$$

где R_0 -радиус гранулы, $V_{\text{пл}}=V_{\text{р-ра}}/N_{\text{гранул}}$ – объем раствора в пленке на 1 грануле.

С учетом концентрации контактирующего раствора рассчитано количество щавелевой кислоты в пленке раствора на поверхности гранул полимера после разделения контактирующего раствора и полимера методом центрифугирования и вытеснения сорбата раствором KNO_3 (таблица 2).

Таблица 2. Параметры пленки раствора щавелевой кислоты вокруг гранул сополимера стирола и дивинилбензола

| $C_{\text{р-ра}}$, моль/л | $V_{\text{р-ра}}$ в пленке, $\text{мм}^3/\text{г}$ | Толщина пленки ΔR , мкм |
|----------------------------|--|---------------------------------|
| 0.0362 | 27.62 | 4.4 |
| 0.0500 | 30.00 | 4.8 |
| 0.0717 | 34.87 | 5.6 |
| 0.1016 | 34.45 | 5.5 |
| 0.1728 | 34.72 | 5.6 |
| 0.2551 | 35.28 | 5.7 |

Интересные данные получены при определении количества сорбированной щавелевой кислоты на сополимере, аналогичном матрице исследуемого анионообменника без ионогенных групп такого же зернения, как и использованная смола в хлоридной форме $0.40 - 0.63\text{ мм}$. (рис. 2-3).

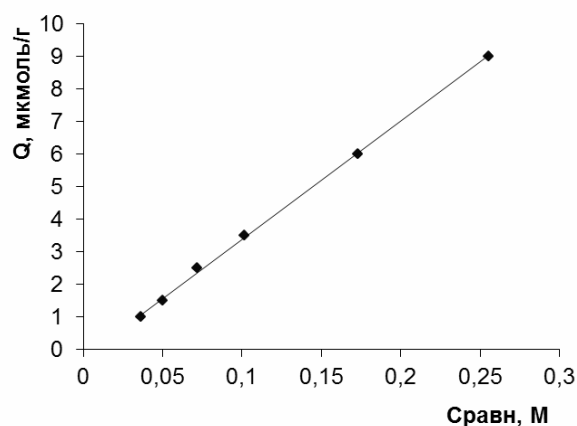


Рис. 2. Изотерма сорбции щавелевой кислоты сорбентом без ионогенных групп

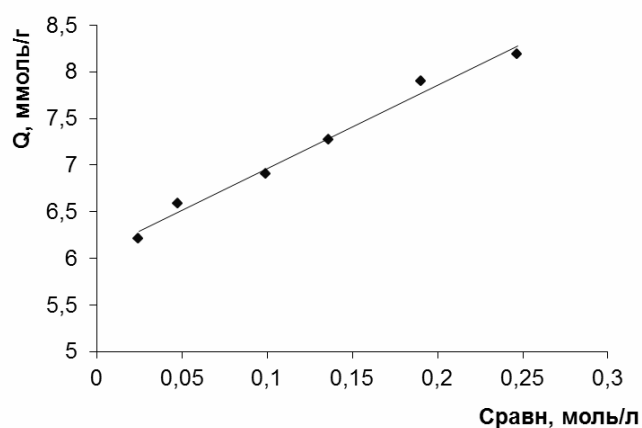


Рис. 3. Изотерма сорбции щавелевой кислоты анионитом АВ-17-8

Увеличение концентрации щавелевой кислоты на порядок приводит к поглощению сорбата от 1 до 9 микромолей на грамм сорбента без активных групп, что на 3-4 порядка меньше, чем на ионогеном сорбенте. Не набухающий неионогенный полимер поглощает вещество только на поверхности гранул и коэффициент распределения полимер – раствор составляет величину $\sim 0,03$, а для анионита $\sim 30 - 250$.

Заключение

На основании экспериментальных данных определено соотношение элементарных звеньев анионита АВ-17-8, содержащих и не содержащих четвертичные группы в стироловом кольце, и исследовано поглощение щавелевой кислоты указанными смолами. Экспериментально наблюдаемое различие в степени поглощения щавелевой кислоты исследуемыми анионообменником и сорбентом без ионогенных групп свидетельствует о том, что при заполнении анионообменника органическим веществом в порах смолы, образующихся при набухании, а полимерный сорбент фиксирует целевое вещество в пленке раствора, окружающего

не набухающую гранулу смолы. Рассчитана толщина пленки раствора. предложена формула для её расчета.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты М.: ИЛ 1962. 490 с.
2. Николаев А.В., Яхин В.С., Юрьев Г.С. и др. Рентгенография органических ионитов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1970. №12. С. 9-22.
3. Яхин В.С., Юрьев Г.С., Богатырев В.Л. Ионный обмен и хроматография. Воронеж. 1976. С. 139.
4. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М. 1971. 494 с.
5. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. М.: Наука. 1980. 647 с.
6. Мелешко В.П., Гладких С.Н., Селеменев В.Ф. Анализ структуры катионита КУ-2 с помощью объемной геометрической модели // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1978. №12. С. 22.
7. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В. Анализ поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах методом атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. №1. С. 103-107.
8. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю. Оценка влияния сорбции аминокислоты на состояние поверхности ионообменных мембран по данным атомно-силовой микроскопии // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. №1. С.36.
9. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование структуры супрамолекулярных систем на примере ионообменников // Журн. аналит. Химии. 2012. т.67. №4. С 354.
10. Березина Н.П. Электрохимия мембранных систем. Краснодар 2009. с111.
11. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. и др. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Воронежского государственного университета. Серия Химия. Биология. Фармация. 2009. №1. С. 5.
12. Гаршина Т.И., Маркова Л.П. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности мембран МА-41И и МК-40 // Рос. научн. конф. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». 22-25 мая 2006 г.: материалы.- Краснодар. Туапсе: изд. Куб. гос. ун-та. -2006. С.44.
13. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М. Химия. 1976. 208 с.
14. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж. 2004. 160 с.
15. Крисилова Е.В., Орос Г.Ю., Крисилон А.В., Селеменев В.Ф. Ионный обмен и молекулярная сорбция щавелевой кислоты сильноосновным анионообменником // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88. №4. С. 692-696.
16. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высшая школа. 1999. 351 с.

17. Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю. и др. Определение воды и ее перераспределения в ионообменниках методом термического анализа // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46. №2. С. 414.
18. Иониты. Каталог. Черкаскы. НИИТЭХИМ. 1980. 36 с.
19. Потапова М.А., Ольшанова К.М., Салдадзе К.М., Петрова Н.И. Исследование свойств ионообменных материалов. М.: Наука. 1964. 158 с.

Ланцузская Елена Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии. Воронежский государственный университет. ЗАО «ИЦ Бирюч». Воронеж

Орос Галина Юрьевна - к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Крисиллов Алексей Викторович – к.ф.м.н., преподаватель кафедры общих дисциплин, Воронежский институт правительственной связи (филиал) Академии Федеральной службы охраны Российской Федерации, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович - зав.кафедрой аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

Зорина Анна Вячеславовна – к.х.н., доцент кафедры органической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-85-21

Lantsuzskaya Elena V. – Ph.D., scientist, Department of Analytical Chemistry. Voronezh, State University JSC “IC Biruch” . Voronezh, e-mail: elena.vsu@mail.ru

Oros Galina Yu. – Ph.D., scientist. Department of Analytical Chemistry. Voronezh State University, Voronezh

Krisilov Alexey V. – Ph.D., teacher. Voronezh government communication institute. Voronezh

Selemenev Vladimir F. - doktor of Chemistry, professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University. Voronezh

Zorina Anna V. – assistant professor Chair of Organic Chemistry Voronezh State University; Voronezh