



## Влияние внешних условий на набухания гелевых полистирольных сульфокатионитов со средней сшивкой

Шелковникова Л.А., Сарвин В.А., Ферапонтов Н.Б.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

### Аннотация

В работе представлены результаты экспериментального исследования набухания гелевых полистирольных сульфокатионитов в водяном паре и водных растворах. Набухание изучали путем измерения размеров гранул под микроскопом. Для обработки полученных результатов использовали гетерофазную модель строения набухшего ионита, которая позволила определить объем внешнего раствора, который проникает внутрь гранулы при равновесии.

### Введение

Изменение степени набухания ионитов в зависимости от внешних условий представляет интерес, как для исследователей, так и для технологов, поскольку эти материалы широко используются в процессах выделения, разделения, синтеза и очистки веществ. При синтезе ионитов чаще всего используют сополимеры стирола с дивинилбензолом (ДВБ). В зависимости от условий синтеза получают различные по структуре и свойствам иониты. В данной работе речь пойдет о свойствах гелевых ионитов со средней сшивкой.

Впервые гелевые иониты были синтезированы еще в 40-х годах прошлого столетия. С тех пор их изучали различными методами и выдвигали гипотезы и модели относительно однородности или неоднородности структуры, влияния количества сшивающего агента на неоднородность функциональных групп и сорбционные свойства ионитов [1, 2]. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о том, почему различается степень набухания гранулы ионита в паре и воде, притом, что свойства воды (давление пара и активность воды) одинаковы. Из экспериментов известно, что в зависимости от внешних условий распределение воды между фазами различается. Чтобы описать это явление, в данной работе за основу взята гетерогенная модель [3, 4] строения гранулы ионита, описывающая сорбционные свойства набухшего сшитого полиэлектролита (СПЭ).

При синтезе сополимера полистирола и изомеров ДВБ из-за различия в константах скорости реакции полимеризации образуется неоднородная по структуре пространственная сетка [5]. В результате синтеза получают достаточно плотно

сшитые микрогелевые образования, связанные между собой полимерными цепями. Если такой сополимер просульфировать, то получится сульфокатионит. Таким образом, гранула сухого гелевого ионита представляет собой плотно упакованные полимерные цепи, не имеющие между собой свободного пространства с дискретным распределением поперечных связей, ступки которых образуют более плотные микрогелевые частицы.

Известно, что находящаяся в атмосфере водяного пара гранула ионита сорбирует воду. Это происходит в результате взаимодействия полярных групп с молекулами воды. В терминах гетерофазной модели такое образование, состоящее из СПЭ и воды, называют фазой раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ). Чем больше в сетке поперечных связей, тем меньше удельная сорбция воды. Отсутствие пустот внутри гранулы приводит к тому, что сорбированные молекулы воды находятся в непосредственной близости друг от друга (обычно расстояние между полярными группами составляет 1,0-1,5 нм). Как показано в работе [6], СПЭ начинает проводить электрический ток после того, как удельная сорбция воды превысит два-три моля воды на г-экв обменных групп. Возникновение электропроводности в полиэлектролите говорит о том, что в этом случае молекулы воды, сорбированные на соседних полярных группах, объединены в один общий объем. С этого момента можно говорить о том, что данная гранула представляет собой раствор СПЭ. Концентрация этого раствора определяется количеством сорбированной воды и зависит от давления пара снаружи. Следует отметить, что как показано в работах [7, 8], при расчете концентраций растворов СПЭ через измерение объемов гранул, необходимо учитывать изменение парциальных мольных объемов воды при изменении количества сорбированной воды на одну обменную группу.

Если гранулу, набухшую в паре, поместить в воду, то ее объем еще больше увеличится. Это дополнительное набухание происходит в результате того, что жидкая вода проникает в гранулу, образуя при этом дополнительный объем.

## Теоретическая часть

Гетерогенная модель строения гранулы СПЭ, набухшего в воде или растворе низкомолекулярного электролита [3].

В данной модели принимается (рис. 1), что гранула ионита, набухшая в воде или в водном растворе, – двухфазная система, состоящая из двух растворов: раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ) и воды или раствора низкомолекулярного электролита (НМЭ). Основная часть гранулы – раствор СПЭ. Он состоит из полимерной матрицы с фиксированными ионами массой  $\bar{M}_1$  и объемом  $\bar{V}_1$ ; противоионов –  $\bar{M}_2, \bar{V}_2$ ; а также воды и НМЭ –  $\bar{M}_3, \bar{V}_3$ , которые ориентированы и удерживаются полярными группами ионита. Вторая фаза представляет собой воду или равновесный раствор НМЭ, которые частично проникают внутрь гранулы ( $M_4, V_4$ ), но основная часть находится снаружи –  $M_5, V_5$ .

В некоторых случаях раствор СПЭ практически не содержит НМЭ и состоит только из воды и СПЭ. Тогда рассматриваемая модель сводится к гетерогенной модели, предложенной Л.К. Архангельским [9, с.151-155]. Однако значительно чаще встречаются случаи, когда НМЭ из внешнего раствора проникает в РСПЭ.

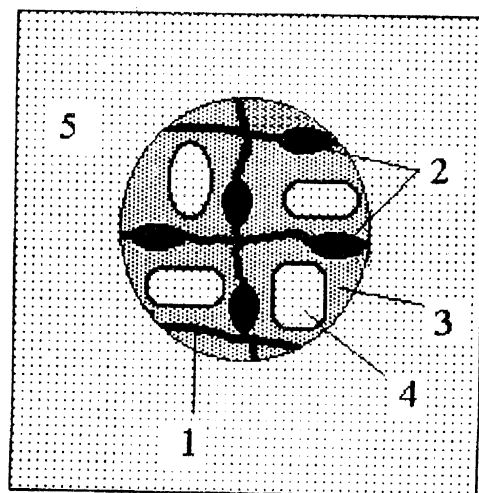


Рис. 1. Двухфазная модель системы гелевый ионит-раствор.

Фаза РСПЭ: 1 – полимерная матрица с фиксированными ионами; 2 – противоионы;

3 – вода или раствор НМЭ.

Фаза РНМЭ: 4 – раствор НМЭ, идентичный внешнему раствору; 5 – внешний раствор.

В данной работе исследовались системы, в которых НМЭ не проникает в фазу РСПЭ [7]. Такой подбор ионитов позволяет изучать степень набухания гранул без учета вклада, который могут вносить сорбированные НМЭ, непосредственно измеряя диаметры гранул, находящихся в равновесии с водяным паром или раствором, микроскопическим методом, описанным в работе [10]. В этом случае задача сводится к сравнению объемов гранул, набухших в водяном паре  $V_v = V_1 + V_2 + V_3$ , с объемами этих же гранул, набухших в растворе НМЭ  $V_s = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ , при давлении водяного пара равного активности воды в растворе.

Разница объемов гранулы, набухшей в растворе  $V_s$  и паре  $V_v$ , даст объем раствора НМЭ, проникшего внутрь гранулы:

$$V_s - V_v = V_4 \quad (1)$$

Если известен объем сухой гранулы  $V_R$ , удельная обменная емкость данного ионита  $e$  (мг экв/г) и удельная сорбция воды этим ионитом  $n_w$  (моль/г-экв), то с учетом изменения парциального мольного объема воды (первых двух молекул), равного 0,012 мл/моль [8], объем гранулы, набухшей в паре, можно рассчитать по уравнению (2),

$$V_v = V_R + V_R \cdot \rho \cdot e \cdot [2 \cdot 0,012 + 0,018 \cdot (n_w - 2)], \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность сухого ионита, г/см<sup>3</sup>.

## Экспериментальная часть

### Методика

Перед началом исследования проводили подготовку всех ионитов к работе (отмывка от органических соединений ацетоном, перевод в нужную ионную форму, отмывка водой от электролита, рассев и отбор фракций). Затем отобранные гранулы приблизительно одинакового размера раскладывали по одной на индивидуальные пронумерованные подложки и помещали в эксикаторы для приведения в равновесие с водяным паром. Необходимое давление пара создавали в эксикаторах с помощью растворов серной кислоты. Концентрации растворов приведены в таблице 1. Время установления равновесия для ионитов со средней сшивкой составляет 3-5 дней. После приведения гранул в равновесие с паром их вместе с подложками поочередно вынимали по одной из эксикатора и под микроскопом измеряли диаметры набухших в паре гранул  $D_v$ . Затем каждую гранулу переносили на специальную подложку в раствор серной кислоты, взятой из соответствующего эксикатора, накрывали покровным стеклом, выдерживали в течение 30-40 минут и измеряли диаметр гранулы, набухшей в жидкости  $D_s$ . Затем с помощью пипетки вынимали гранулу из раствора и тщательно промывали дистиллированной водой, помещали на подложку и находили диаметр максимально набухшей гранулы (в воде),  $D_w$ . Для нахождения объемов сухих гранул их сушили по методике, описанной в работе [4], и затем измеряли их диаметры.

Таблица 1. Концентрации растворов серной кислоты, используемых в работе, и активности воды в них [11].

m	0,27	1,86	3,52	4,99	6,09	7,35	7,39	17,2
$a_w$	0,99	0,92	0,81	0,70	0,62	0,525	0,52	0,123

Таким образом, для каждой гранулы получали следующую информацию:  $V_R$  – объем обезвоженной гранулы, после высушивания над  $P_2O_5$ ;  $V_v$  – объем гранулы, приведенной в равновесие с водяным паром;  $V_s$  – объем гранулы, находящейся в равновесии с раствором серной кислоты соответствующей концентрации;  $V_w$  – максимальный объем гранулы, приведенной в равновесие с водой.

Работу проводили в помещении, в котором поддерживалась постоянная температура 298К.

## Результаты и их обсуждение

С помощью описанной методики в работе исследованы гелевые сульфокатиониты «Пьюролайт» РРС-100 и КУ-2х8 в Н-форме. Кроме того, на основании литературных данных выполнен расчет изменения набухания гранулы от внешних условий для ионита Дауэкс-50х8 в Н-форме.

Находящаяся в контакте с чистой жидкой водой гранула ионита набухает до максимального объема  $V_w$ . В дальнейшем при обработке результатов этот объем принимается равным 100%. В равновесии с раствором или паром объем гранулы меньше. В данной работе изменение набухания при изменении внешних условий выражали в процентах от максимального объема:

$$V_v(\%) = \frac{V_v}{V_w} 100; \quad (3)$$

$$V_s(\%) = \frac{V_s}{V_w} 100 \quad (4)$$

Такая форма записи позволяет объединять результаты, полученные для гранул разного размера. Результаты изменений приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, для ионитов с одинаковыми технологическими характеристиками, но выпускаемыми разными производителями, полученные результаты, с учетом ошибок эксперимента, совпадают. Кроме того, можно предположить, что кривые, характеризующие изменение набухания гранул в паре и растворе симбатны. Из этого следует, что объем гранулы при переносе ее из пара в жидкость (с одинаковыми свойствами воды) увеличивается на одну и ту же величину вне зависимости от активности воды в растворе. Если это так, то структуру набухшей в жидкости гранулы можно, в первом приближении, сравнивать со структурой, аналогичной упаковке шаров. Известно, что в шаровых упаковках доля свободного объема также не зависит от размеров шаров. В качестве «шаров», вероятно, выступают набухшие в паре микрогелевые частицы.

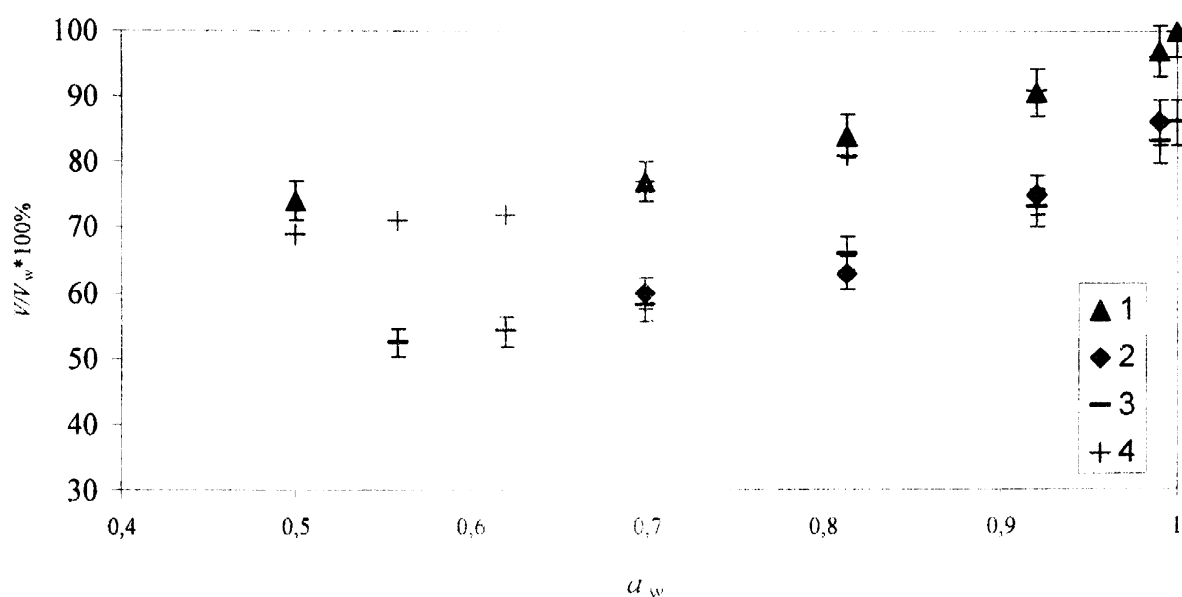


Рис.2. Зависимость отношения объема гранулы, набухшей в растворе (1, 4) и в паре (2, 3), к объему гранулы, набухшей в чистой воде, от активности воды (1, 3 - КУ-2х8; 2, 4 - РРС-100 в Н-форме)

В работе [12] приведены результаты изучения набухания сульфокатионита DW-50x8 в водородной форме, в растворах соляной кислоты в интервале концентраций от 0,2-15 м. Эти данные вместе с данными по сорбции воды из пара, взятыми из [13], были использованы для сравнения с полученными в эксперименте. Расчет величины  $V_v$  проводили по уравнению (2). Результаты представлены на рис. 3. Видно, что, несмотря на разные литературные источники, они неплохо совпадают с экспериментальными результатами, полученными в данной работе. Как уже говорилось выше, для изучения набухания ионитов в жидкостях с помощью микроскопа, можно использовать изонестические данные, но в этом случае

необходимо знать удельную обменную емкость ионита, объем сухой гранулы, объем гранулы набухшей в воде и учитывать изменение парциального мольного объема сорбированной воды.

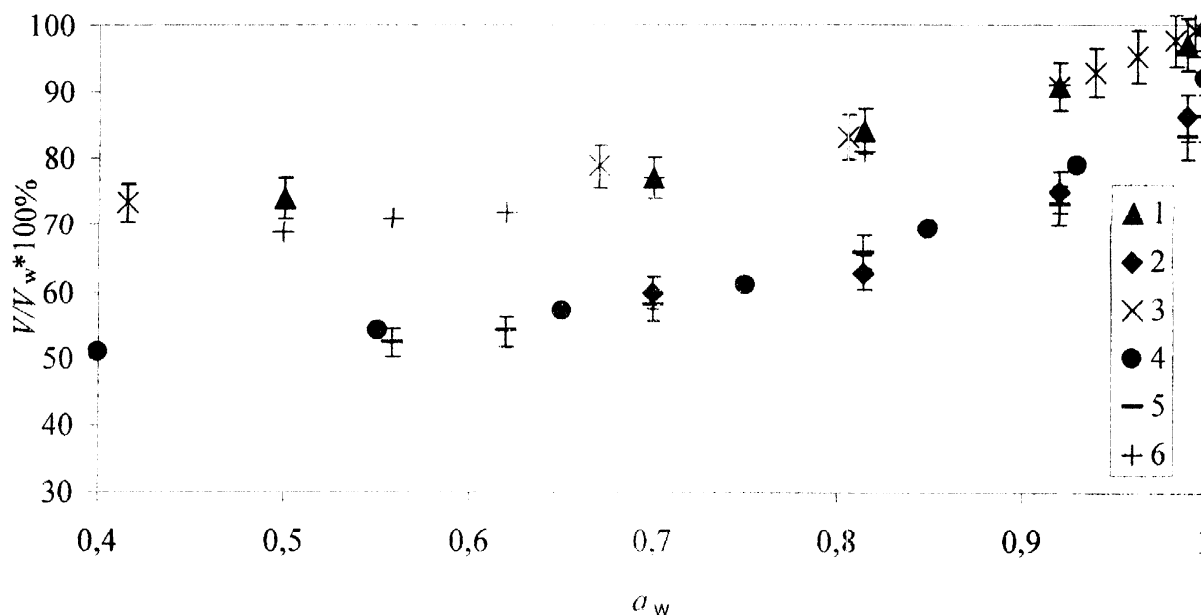


Рис. 3. Зависимость отношения объема гранулы, набухшей в растворе (1, 3, 6) и в паре (2, 4, 5), к объему гранулы, набухшей в чистой воде, от активности воды (1, 2 - КУ-2x8 ; 3, 4 - Дауэкс 50 x8, 5, 6 - РРС-100 в Н-форме).

## Выводы

В работе показано, что с помощью предлагаемой методики можно определять параметр гетерофазной модели гранулы набухшего сшитого полиэлектролита  $V_4$ , характеризующий объем раствора низкомолекулярного электролита, находящегося внутри гранулы. Установлено, что в широком интервале изменения активности воды во внешнем растворе величина  $V_4$  практически не меняется.

## Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. // Пер. с нем., М.: Изд. ин. лит., 1962, 490 с.
2. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов// М.: Химия, 1976, 208 с.
3. Ферапонтов Н. Б., Горшков В. И., Тробов Х. Т., Парбузина Л. Р. Изучение равновесия ионит – раствор на примере сульфокатионита КУ-2. // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 6. С.1109-1113.
4. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Trobov H. T., Strusovskaya N. L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte. // React. Funct. Polym. 1999. V.41. P.213-225.

5. Popov G., Schwachula G., Styrol-Divinylbenzol Kopolymeren. XI. Gas chromatographische Bestimmung der Kopolymerisationsdaten. // *Plaste und Kautsch.* 1979. B26. №7. S.374-377.
6. Березина Н. П., Карпенко Л. В. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах. // *Коллоидн. журн.* 2000. Т.62. №6. С.1-9.
7. Тротов Х. Т. Равновесия между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов. // *Дисс... канд. хим. наук.* М.: МГУ, 1994.
8. Кустова Л. В., Горшков В. И. Расчет концентрационных констант равновесия обмена разновалентных ионов из данных по сорбции паров воды ионитами// *Сообщение II. М., 1969, 29 с. – Деп. ВИНТИ 27.10.69, № 1081-69.*
9. Л. К. Архангельский, Ф. А. Белинская, А. И. Волжинский и др. Иониты в химической технологии.// Под ред. Б.П. Никольского и П. Г. Романкова, Л.: Химия, 1982, 416 с.
10. Фриман Д. Х. Изучение ионообменных систем с помощью микроскопии. // В сб.: *Ионный обмен*, под ред. Я. Маринского, М., 1968, с.332-367.
11. Вопросы физической химии растворов электролитов. // Под ред. Микулина Г. И., Л.: Химия, 1968.
12. Freeman D. H., Scatchard G. Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy. // *J. Phys. Chem.* V. 69, №1. 1965. P. 70-73.
13. Alexander W. A., Markson A. M., McAuley A. The distribution of water in cation-exchange resins. // *J. Chem. Soc.* 1965. August. P.4330-4335.