

Московский Государственный Университет

им. М.В.Ломоносова

Химический факультет
Кафедра физической химии

Взаимодействие связанных полимерных сеток с
водой и водными растворами

Курсовая работа по
физической химии

Выполнил: студент 4XX группы
XXXXX X.X.

Научный руководитель:
доктор химических наук
XXXXX X.X.

Москва, 2001

Оглавление.

1. Введение	2
2. Литературный обзор.....	5
2.1 Сверхсшитые сетки на основе полистирола	5
2.2 Модель структуры сверхсшитых полимеров	6
2.3 Состав сверхсшитой полимерной сетки MN-200	9
2.4 Двухфазная модель системы ионит-раствор НМЭ	10
3. Методическая часть.....	13
3.1 Получение сорбентов с полярными неионогенными группами	13
3.2 Определение сорбции НМЭ из водных растворов	14
4. Экспериментальная часть.....	17
5. Результаты и их обсуждение.....	21
6. Выводы.....	22
7. Список литературы.....	23

1. Введение.

В данной работе решалась задача, связанная с изучением физико-химических свойств сверхсшитых полимерных сорбентов. Эти соединения набухают в воде и способны взаимодействовать с низкомолекулярными электролитами.

Обычно разделение низкомолекулярных электролитов проводят на сшитых полиэлектролитах, которые называются ионитами. Иониты, используемые для разделения электролитов, представляют собой трехмерные полимерные сетки, которые могут различаться как составом полимерной матрицы, так и природой и количеством зафиксированных на ней ионогенных групп. Также, они могут отличаться по степени сшивки полимерных цепей. Иониты находят широкое применение в различных технологических процессах, связанных с выделением растворенных в воде веществ. Такой способ разделения является эффективным, однако, его существенным недостатком является необходимость регенерации ионита после каждого цикла разделения. На нее расходуются большие количества реагентов, что является серьёзным экономическим недостатком. С экологической точки зрения серьезной проблемой являются образующиеся при регенерации ионита большие количества загрязненной электролитами воды. В связи с этим, большой научный и практический интерес представляет поиск безреагентных способов разделения низкомолекулярных электролитов и изучение возможных процессов, представляющих

основу этих способов. К таким процессам относится сорбция низкомолекулярных электролитов некоторыми полимерными материалами. Крайне перспективным в этом плане представляется использование в качестве сорбентов сверхсшитых полимерных материалов.

Целью данной работы является выяснение механизма сорбции низкомолекулярных электролитов на сверхсшитых полимерных сетках и проверка возможности описания таких систем с помощью двухфазной модели системы ионит-раствор низкомолекулярного электролита.

2. Литературный обзор.

2.1. Сверхсшитые сетки на основе полистирола.

В практических целях наиболее широко используют сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) гелевой и макропористой структуры. Применение сорбентов гелевой структуры в процессах, связанных с поглощением крупных молекул органических веществ, малоперспективно из-за низкой проницаемости таких полимеров. Лучших результатов можно достичь используя сорбенты макропористой структуры. Их получают сополимеризацией мономеров в присутствии инертных добавок, удаляемых затем из структуры полимера. Макропористые сополимеры характеризуются развитой внутренней поверхностью и значительным свободным объемом пустот. Однако существенным недостатком сорбентов макропористой структуры являются относительно невысокие величины их сорбционной емкости. К тому же, процесс сополимеризации с бифункциональным мономером далеко не всегда обеспечивает равномерное распределение поперечных связей в полимерной сетке. Совсем иной класс сшитых полимеров представляют собой сверхсшитые сетки - полимерные сетки, содержащие от 40 до 100 % мостиков. Впервые их получение путем сшивания макроцепей полистирола различными бифункциональными соединениями описано в работе [1]. Такие полимерные системы обладают целым рядом уникальных свойств. В частности, они способны набухать в любых жидких средах, даже в типичных нерастворителях.[1]. Этот факт авторы объясняют тем, что

трехмерная сетка сверхсшитого полимера имеет чрезвычайно жесткий каркас, заметно не сжимающийся даже при полном удалении растворителя, в котором проводили сшивание макроцепей. В результате образуется пористая структура с очень большой внутренней поверхностью $1500\text{м}^2\text{г}^{-1}$ [2], что обуславливает способность таких полимеров набухать в любой жидкой среде. В этой же работе показано, что в сверхсшитом полистироле имеются 2 вида пор: микропоры диаметром 1-2 нм и макропоры диаметром около 100нм. Характерной особенностью полимера является то, что он не изменяется в объеме при замене воды на органический растворитель. Также в [2] утверждается, что механизм удерживания веществ на сверхсшитом полистироле включает π - π взаимодействия, а также сильные гидрофобные взаимодействия.

2.2. Модель структуры сверхсшитых полимеров.

Сшивание полимерных цепей в растворе или в набухшем состоянии фиксирует структуру, существующую в этой системе и приводит к образованию рыхлой молекулярной сетки. Основным структурным элементом сетки является неплоский пространственный цикл, состоящий из сшивающих мостиков и участков цепи между ними. Средняя контурная длина цикла определяется степенью сшивки, размером молекулы сшивателя и числом отрезков цепей, вовлекаемых в образование одного цикла.

При формальной 100% степени сшивки образование структуры типа лестничной, когда две параллельные цепи соединяются несколькими последовательными сшивками, невозможно по

стерическим причинам, поскольку основная цепь молекулы полистирола имеет конформацию, отличную от плоского зигзага, а соседние фенильные кольца развернуты относительно друг друга на 20° . Даже если и образуется цикл путем соединения четырех фенильных радикалов двух полистирольных цепей двумя соседними шивками, то такой цикл А (рис. 1) будет весьма напряженным. При этом следующие по цепи фенильные кольца оказываются в плоскостях, исключающих образование между ними третьего мостика.

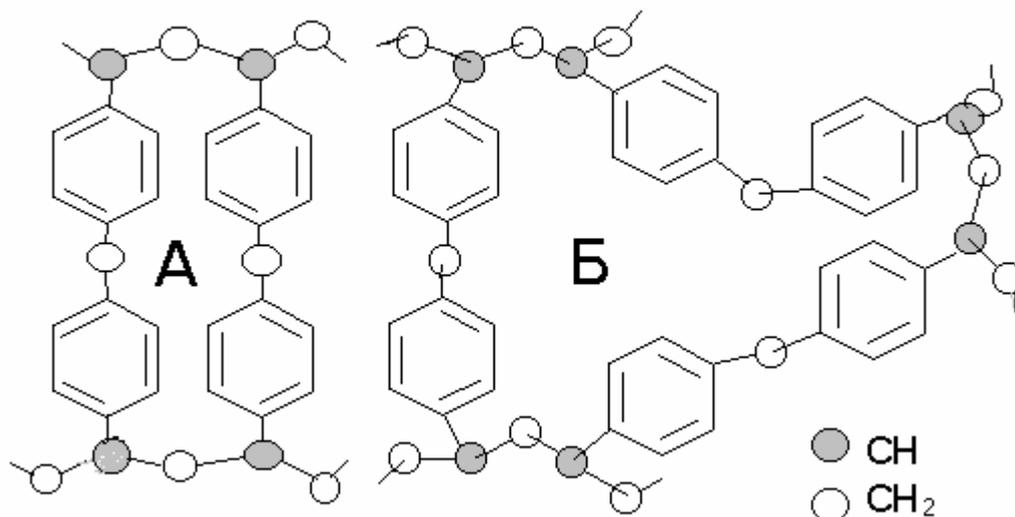


Рис.1. Схематическое изображение циклов сетки.

В изученных полимерах наименьший ненапряженный цикл Б (рис. 1) может быть составлен из трех пар соседних фенильных радикалов, принадлежащих трем различным полистирольным цепям (или отрезкам цепей, удаленным друг от друга по цепи, но близким в пространстве), соединенных тремя метиленовыми мостиками. Важно отметить, что такой цикл должен обладать

заметной конформационной подвижностью, т. к. вращение вокруг многих связей может менять его конформацию.

В трехмерной сетке каждый цикл конденсирован с большим числом соседних циклов и не может вести себя независимо от них. Однако, кооперативная конформационная перегруппировка большого числа циклов может объяснить большие изменения объема сетки при набухании и высушивании.

Наличие сольватирующего растворителя в течение всего процесса формирования сетки и отсутствие локальных сгущений сшивок не могут создать предпосылок для микрорасслоения системы, хотя макросинерезис растворителя неизбежен. Первые порции сшивающего агента, реагируя с полистиролом двумя функциональными группами, фиксируют полимерные цепи в пространстве, превращая исходный раствор в гель. Первоначально возникшие циклы включают в себя протяженные участки полимерных цепей, которые легко могут менять свою конформацию вслед за диффузией растворителя из блока геля во внешнее пространство. По мере введения новых сшивок подвижность сетки уменьшается, в какой-то момент времени она становится жесткой и синерезис растворителя приостанавливается. Оставшиеся функциональные группы реагируют с близлежащими фенильными кольцами или с уже возникшими мостиками без дальнейшей существенной контракции геля. При завершении химического процесса сшивания образовавшийся продукт представляет собой предельно набухшую сетку, удерживающую большое количество растворителя.

Понятно, что чем больше сшивающего агента и катализатора находится в исходном растворе, тем быстрее сетка становится жесткой и на более ранних стадиях останавливается синерезис. А уменьшение синерезиса соответствует большому набуханию конечного полимера.

Вследствие высокой жесткости сверхсшитые сетки стремятся сохранить тот объем, в котором они были образованы и который характеризуется наименьшими отклонениями от ненапряженных конформаций циклов. Только сильное воздействие, каким является высушивание полимера, приводит к кооперативной конформационной перегруппировке циклов. Однако контракция геля при удалении из него растворителя сопровождается появлением и быстрым ростом значительных внутренних напряжений в циклах за счет приобретения ими менее выгодных конформаций. Эти напряжения в какой-то момент приостанавливают сжатие сетки, что приводит к образованию пористых структур с пониженной плотностью. Стремление к релаксации внутренних напряжений, по мнению исследователей [1], и обуславливает уникальную способность сверхсшитых сеток набухать в любых растворителях.

2.3. Состав сверхсшитой полимерной сетки MN-200

Хотя полимерная матрица сверхсшитого полистирола MN-200 гидрофобна, рентгеноструктурный и элементный анализ показали наличие в полимере относительно больших количеств кислорода между 5-6 масс.% [2]. В соответствии с данными ЯМР-спектроскопии и Фурье-спектроскопии кислород в полимере

может находиться в виде кетонов, эфиров или спиртов, однако точное количество этих групп не найдено. Кроме того MN-200 и все его аналоги, согласно данным элементного анализа, содержат около 1% хлора в виде хлорметильных групп, которые могли образоваться в результате побочных процессов гидролиза или окисления. Также в [2] показано, что сорбенты из сверхсшитого полистирола (MN-200) могут быть с успехом использованы для разделения ряда классов органических соединений, таких как фенолы и диалкилфталаты. В работе [3] описывается ряд экспериментов по разделению неорганических анионов на MN-200.

2.4. Двухфазная модель системы ионит-раствор низкомолекулярного электролита.

Путем химической модификации таких материалов, как MN-200 и его аналогов возможно получение сверхсшитых полимерных сеток с различными ионогенными и неионогенными полярными группами, что должно привести к изменению сорбционной активности по отношению к низкомолекулярным электролитам. Для описания системы ионит-раствор в работе [4,5] была предложена новая модель, авторы которой предлагают рассматривать данную систему как двухфазную, состоящую из раствора низкомолекулярного электролита (НМЭ) и раствора сшитого полиэлектролита (СПЭ). При этом допускается, что раствор НМЭ, не отличающийся по составу и концентрации от внешнего, может находиться и внутри гранулы ионита. Основная часть гранулы - раствор СПЭ. Он состоит из гидрофобной

матрицы с фиксированными ионами, противоионов, а также воды и НМЭ, которые ориентированы и удерживаются полярными группами ионита. Кроме того, в грануле может находиться раствор НМЭ, по составу и концентрации идентичный внешнему раствору.

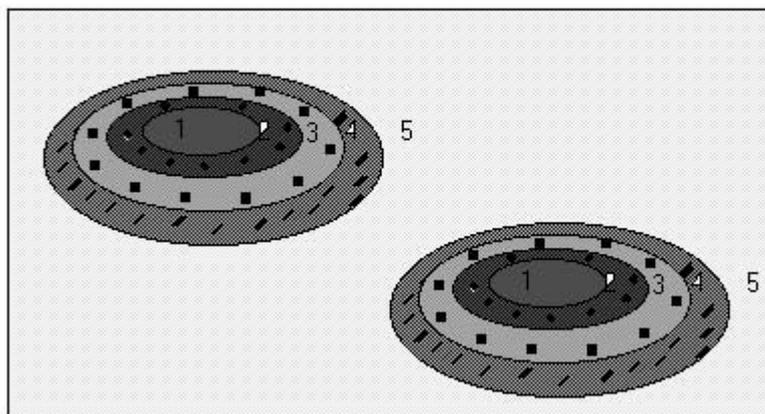


Рис. 2 Модель зерна ионита в равновесном растворе.

1 – полимерная матрица с фиксированными ионами,

2 – противоионы ионита,

3 – вода и низкомолекулярный электролит в растворе полиэлектролита, 4 – раствор электролита, идентичный внешнему, находящийся в зерне ионита, 5 – внешний равновесный раствор.

В некоторых случаях раствор СПЭ практически не содержит НМЭ и состоит только из воды и СПЭ. Так как при равновесии соотношения компонентов (воды и НМЭ) в каждом из растворов (СПЭ и НМЭ) отличаются друг от друга, то и электролиты между фазами распределяются по-разному. Последнее утверждение доказано экспериментально и легло в основу нового способа

разделения электролитов. Дальнейшие шаги в развитии двухфазной модели ионит-раствор низкомолекулярного электролита сделаны в работе [5], где сформулирована причина образования фазы раствора сшитого полиэлектролита и показано, что данная фаза образуется благодаря поперечным связям между полимерными молекулами. Действительно, наличие поперечных связей между макромолекулами приводит к образованию трехмерного каркаса. Таким образом, можно говорить о фазе раствора сшитого полиэлектролита, так как в смеси вода-СПЭ становится возможным выделить объем, в котором концентрация полярных групп по всем трем координатам не изменяется. Также, с позиций двухфазной модели представлено описание равновесия между растворами НМЭ и СПЭ и показано, что с помощью констант распределения компонентов можно получать полную информацию о количестве и составе раствора СПЭ.

В рамках двухфазной модели были разработаны методики, позволяющие экспериментально определять параметры системы раствор СПЭ-раствор НМЭ.

В данной работе сделана попытка проверить адекватность упомянутой модели по отношению к сверхсшитым полимерам.

3. Методическая часть.

3.1. Получение сорбентов с полярными неионогенными группами.

В работе использовали 2 сорбента

MN-270 – неполярный сверхсшитый полистирол,

NMN-270 – сорбент MN-270, с привитыми нитрогруппами.

Полярный сверхсшитый сорбент NMN-270 получали путем нитрования исходного сорбента MN-270 [6]. В качестве нитрующего агента использовали смесь равных объемов концентрированных азотной и серной кислот. Нитрующую смесь при постоянном охлаждении и интенсивном перемешивании медленно прибавляли к нитруемому полимеру, находившемуся в ледяной уксусной кислоте. К моменту завершения реакции был добавлен трехкратный избыток нитрующей смеси. Полученный продукт NMN-270 был тщательно промыт водой и помещен в стеклянную колонку. Для сравнения, в такую же колонку был помещен исходный MN-270.

Для выяснения количественного состава NMN-270 был проведен элементный анализ его образцов, согласно которому нитрованию подверглись около 30% от общего количества ароматических ядер, содержащихся в сверхсшитом полистироле.

Данные анализа:

Найдено (%):

C = 75.82

76.18

H = 6.09

6.28

N = 3.20

3.2. Определение сорбции низкомолекулярных электролитов из водных растворов.

Для выполнения экспериментальной части работы использовали стеклянные колонки, что позволяло наблюдать за состоянием слоя сорбента (Рис. 3).

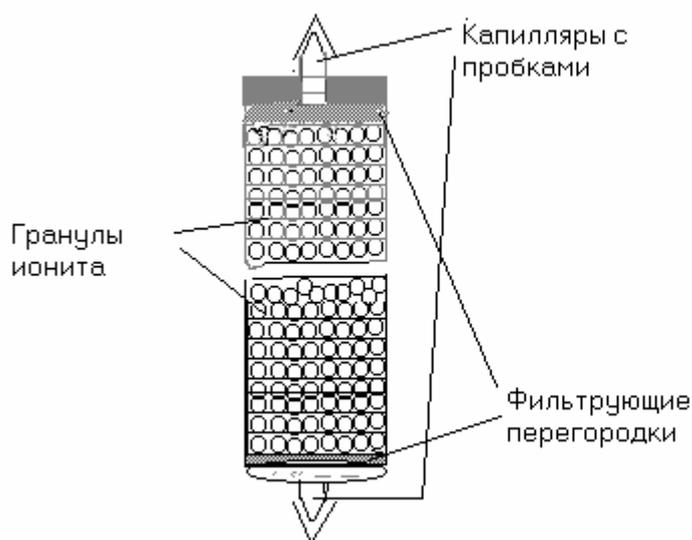


Рис. 3 Стеклянная колонка с сорбентом.

Для предотвращения уноса СП из колонок они сверху и снизу были снабжены фильтрующими перегородками. Подводящий и отводящий капилляры были снабжены пробками, закрывающими капилляры при взвешивании. Для того, чтобы определить объем колонки, проводили взвешивание вначале сухой колонки и затем колонки, заполненной водой, с точностью до 0.01г. По разнице масс определяли объем колонки, считая что плотность воды равна 1.0 Затем в колонку помещали навеску $m_{сп}$ высушенного до

обезвоженного состояния сорбента, заливали дистиллированной водой и выдерживали до полного набухания при периодическом пропускании воды. После установления равновесия колонку снова взвешивали и рассчитывали массу находящейся в ней воды:

$$M_{H_2O} = M_1 - M_k - m_{сп} \quad (1),$$

Здесь M_k – масса пустой колонки, M_1 – масса колонки с сорбентом и водой. Все последующие операции проводили при постоянстве объема системы СП-раствор, т.е. при отсутствии в колонке воздуха.

Далее проводили серию экспериментов с водными растворами различных электролитов разной концентрации. Главным условием была одинаковая активность воды в растворах НМЭ в каждой серии опытов. В каждом эксперименте сорбент сначала приводили в равновесие с раствором известной концентрации («прямой» опыт) и затем с водой («обратный» опыт).

Для определения объема, который занимал электролит в колонке находили середину сорбционного фронта V^* . Для этого в течение опыта в мерную колбу отбирали одну пробу, объема которой достаточно для достижения одинаковой концентрации растворов на входе и выходе из колонки, т.е. для достижения в колонке равновесия.

Из полученных результатов определяли количество электролита Q в колонке при равновесии и рассчитывали величину V^* - объема, который занимал в колонке раствор НМЭ:

$$V^* = V_k(C_0 - C_k)/C_0 \quad - \text{ для прямого опыта (2)}$$

$$V^* = V_k C_k / C_0 \quad - \text{ для обратного опыта (3),}$$

где V_k – объем мерной колбы из которой брали аликвоту, C_k – концентрация раствора в колбе, C_0 – концентрация исходного раствора.

Затем находили отношение рассчитанного значения V^* к объему колонки V_0 и строили графики зависимости V^*/V_0 (в процентах) от активности низкомолекулярного электролита.

О наличии сорбции НМЭ говорили в случае, когда значение V^*/V_0 превышало значение V_{\max}/V_0 , где V_{\max} – максимально возможный объем, занимаемый жидкой фазой в данной колонке с сорбентом при отсутствии сорбции.

Чтобы выяснить в каком состоянии сорбируется НМЭ, через колонку пропускали раствор, содержащий смесь сорбирующегося и несорбирующегося электролитов.

4. Экспериментальная часть.

Сорбент MN-200 был помещен в стеклянную колонку объемом 231мл, NMN-270 поместили в колонку объемом 242мл.

Колонки с сорбентами многократно промывали дистиллированной водой, после чего была проведена серия опытов с растворами различных НМЭ различных концентраций:

CaCl₂ 0.358N, 0.729N, 5N

NaOH 0.175N, 0.679N

HCl 0.34N, 0.642N, 3.65N

NaCl 0.368N

Анализ состава отобранных проб проводили титриметрическими методами. Найденные концентрации электролитов использовали для вычисления V_* - объема, занимаемого НМЭ в колонке по формулам (2) и (3). Затем вычисляли отношение V_*/V_0 , т.к. эта относительная величина более удобна для рассмотрения и не зависит от объема колонки.

Полученные таким образом значения V_*/V_0 (в процентах) вносили на график зависимости V_*/V_0 от концентрации раствора НМЭ дополнительно к данным, полученным на предыдущих этапах работы.

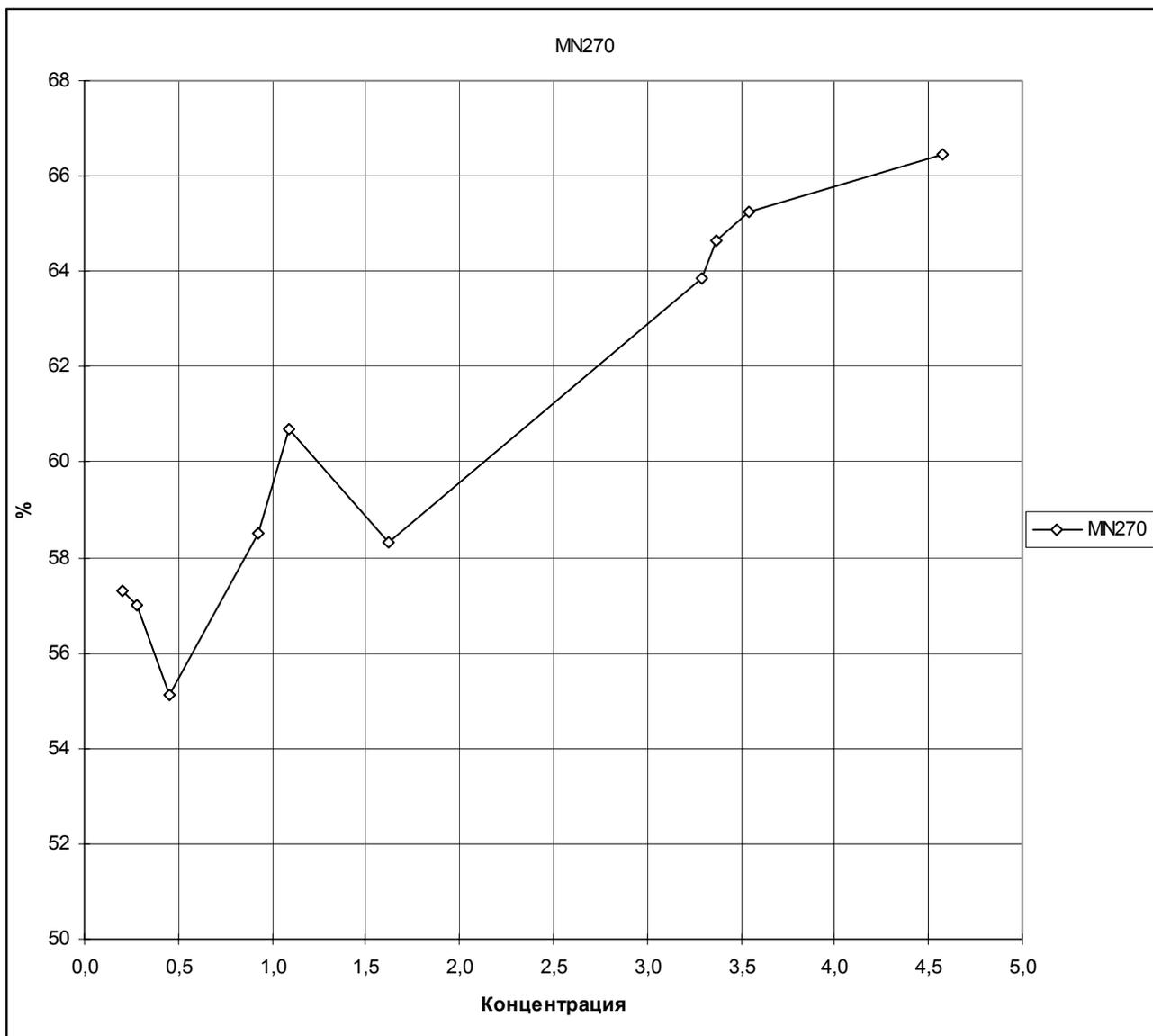


Рис. 5 Зависимость $V^*/V_0 = f(C_0)$ для CaCl_2

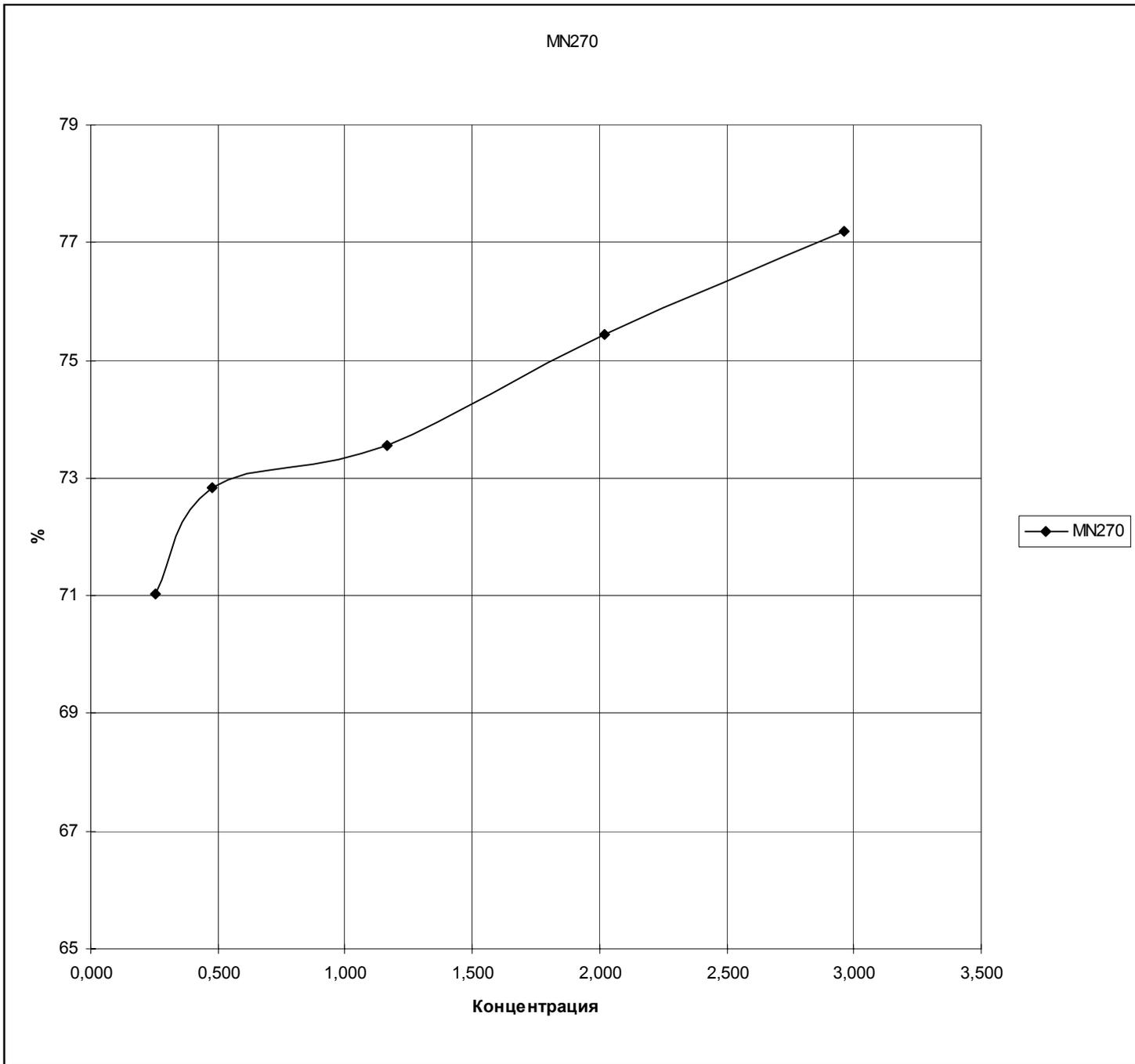


Рис. 6 Зависимость $V^*/V_0 = f(C_0)$ для HCl

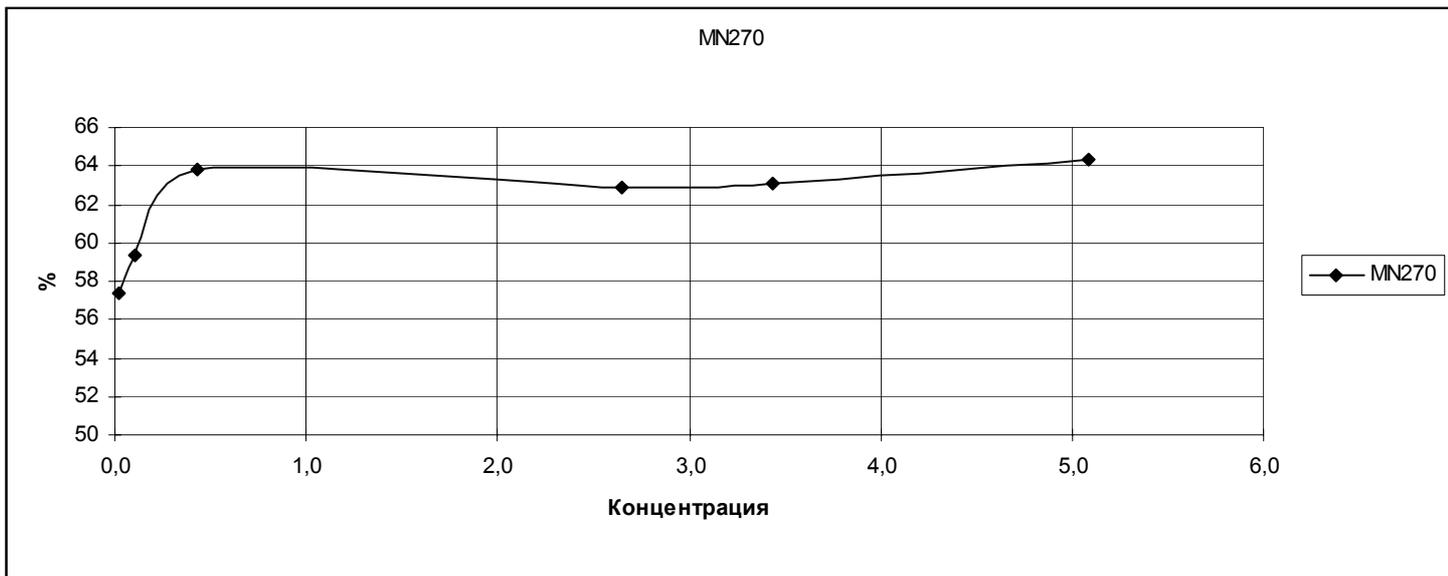


Рис. 7 Зависимость $V^*/V_0 = f(C_0)$ для NaCl

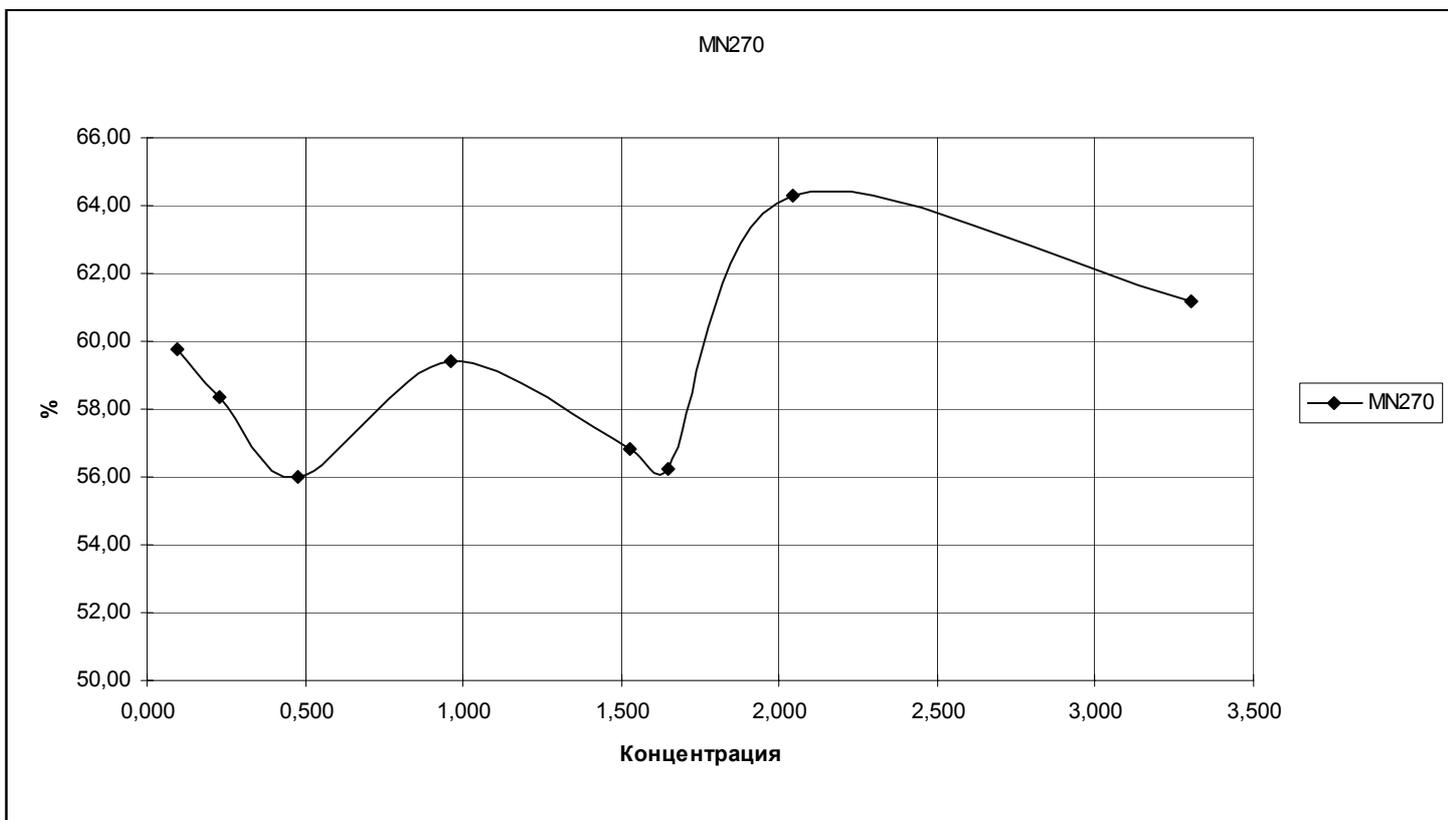


Рис. 8 Зависимость $V^*/V_0 = f(C_0)$ для NaOH

5. Результаты и их обсуждение.

Анализ графических зависимостей $V^*/V_0 = f(C_0)$ показал, что при пропускании через колонку с сорбентом растворов NaCl и NaOH сорбция не происходит. Для CaCl₂ наблюдается лишь небольшая сорбция в области высоких концентраций. А результаты опытов с растворами HCl свидетельствуют о значительной сорбции этого электролита.

Для выяснения механизма сорбции через колонки с сорбентами пропускали смесь HCl и NaCl.

$$C_{\text{NaCl в смеси}} = 1.38N, C_{\text{HCl в смеси}} = 3.71N$$

Найденное в опыте с сорбентом MN-270 значение $V^*/V_0=53\%$ для NaCl в этой смеси оказалось заметно ниже соответствующей величины (63%) для чистого раствора NaCl. Этот факт свидетельствует о том, что часть воды удерживается на сорбенте вместе с НМЭ, т.е. можно говорить о существовании раствора НМЭ, отличающегося от внешнего.

Также, сравнивая экспериментальные данные для сорбентов MN-270 и NMN-270, обнаружили, что введение в полимерную сетку нитрогрупп снижает ее сорбционные свойства по отношению к низкомолекулярным электролитам.

6. Выводы.

1. Доказана применимость двухфазной модели системы ионит-раствор НМЭ для описания систем сверхсшитый неполярный сорбент-раствор НМЭ.
2. Обнаружено, что введение нитрогрупп в состав сорбента MN-270 приводит к снижению сорбционной активности последнего.