

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:539.26

В. С. СОЛДАТОВ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, А. И. ПОКРОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Новый класс ионообменников — волокнистые иониты в настоящее время вызывает большой научный и практический интерес [1, 2]. Исследования, проведенные в этой области, посвящены в основном получению ионообменных волокон и анализу их физико-химических свойств. Однако не менее важные в практическом отношении механические и термические свойства таких сорбентов изучены пока недостаточно.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния противоиона в катионообменных волокнах на их избирательность и устойчивость к воздействию температурного и силового полей. Предполагалось, что влияние противоиона на термические и особенно механические свойства катионитов значительно и осуществляется через энергию межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) цепей полимера матрицы.

Объектом исследования служили воздушно-сухие катиониты в формах H^+ , Na^+ , Ba^{2+} и Fe^{3+} . Исходными волокнами для их получения были полипропиленовые (ПП) полифиламентные нити толщиной 29,4 текс с привитым полистиролом в количестве 104% от массы ПП. Прививку осуществляли под действием γ -облучения из метанольного раствора [3]. Привитые материалы отмывали бензолом и сульфировали концентрированной серной кислотой после предварительного набухания в дихлорэтаноле. Перевод в металлическую форму проводили обработкой порции ионита 0,5 н. раствором соответствующей соли. Избирательность исследовалась в статических условиях из растворов $HCl - MeCl_z$ при постоянной общей нормальности 0,1.

На рис. 1 представлены изотермы обмена Na^+ , Ba^{2+} и $Fe^{3+} - H^+$ и зависимости коэффициента избирательности k_x от состава фазы ионита, k_x рассчитан из соотношения

$$k_x = \frac{\bar{x}_{Me}^{-1/z} x_H}{x_H x_{Me}^{1/z}}$$

где \bar{x} и x — эквивалентные доли иона соответственно в фазе ионита и раствора; z — заряд иона.

Из рис. 1, а видно, что по избирательности исследованные ионы располагаются в ряд $Fe^{3+} > Ba^{2+} > Na^+$ в соответствии с зарядом. Аналогичный ряд относительного сродства имеет место и для гранульных ионитов, содержащих сульфогруппы. Избирательность по отношению к иону Na^+ близка к 1, а при $\bar{x}_{Na} > 0,5$ предпочтительным становится ион водорода.

Значения коэффициента селективности для обмена многозарядных ионов значительно превышают 1. Из изотерм видно, что имеет место высокая степень заполнения фазы ионита ионом металла уже при низком содержании его в растворе. Зависимость коэффициента избиратель-

ности от состава фазы ионита носит сложный характер, так как имеет место наложение нескольких факторов: изменение степени гидратации функциональных групп и противоионов, электроселективность, координация макромолекулярных цепей при замещении водородного иона многозарядными ионами. Из таблицы видны различия в набухании водородной и металлических форм ионита, что оказывает существенное влияние на избирательность.

Поскольку определение $E_{м.в}$ в ионитах по данным их набухания в ряду растворителей с разной удельной когезионной энергией трудоемко

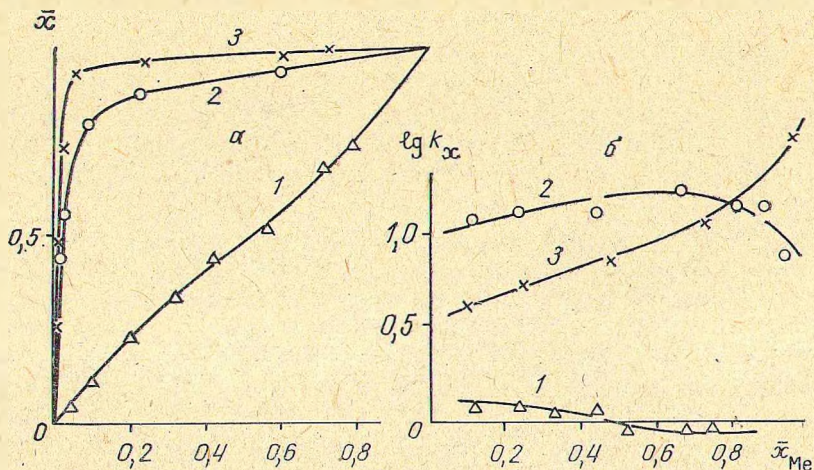


Рис. 1. Избирательность обмена на волокнистом сульфоните (а — изотермы обмена, б — зависимость коэффициента избирательности k_x от доли металлического иона в фазе ионита): 1 — $\text{Na}^+ - \text{H}^+$, 2 — $\text{Ba}^{2+} - \text{H}^+$, 3 — $\text{Fe}^{3+} - \text{H}^+$

и часто затруднительно, нами для волокнистых ионообменников был применен метод [4], разработанный для полимерных пленок и волокон и основанный на соотношении $E_{м.в} = U_0 - E_{дес}$, где U_0 — энергия активации механодеструкции материала; $E_{дес}$ — энергия активации термоокислительной деструкции полимера, макромолекулы которого ответственны за прочность материала. Величина $E_{м.в}$ для изученных катионитов представляет собой разницу энергий взаимодействия между макромолекулами ПП в аморфных областях волокон, находящихся при температурах 20 °С (при которой определяется U_0) и 270—300 °С (при которой находятся $E_{дес}$). Методики изучения механических и термических свойств, а также определения параметров U_0 и $E_{дес}$ описаны в работах [5, 6].

Энергия межмолекулярного взаимодействия возрастает в ряду $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{Fe}^{3+} < \text{Ba}^{2+}$ (таблица). На величину $E_{м.в}$ оказывают влияние заряд противоиона и степень гидратации фиксированного иона и противоиона. Ряд возрастания $E_{м.в}$ совпадает с рядом набухания водородной и металлических форм, а также коррелирует с диаметром волокон

Характеристики волокнистых катионитов в зависимости от природы противоиона

Форма катионита	σ , МПа	E , ГПа	ϵ , %	$t_{пл}$, °С	$t_{от}$, °С	Влагальность, %	Набухание, г/г	Диаметр макроволокон, мкм	$E_{м.в}$, кДж/моль
H^+	130±3	1,1 ± 0,08	32±1	156±1	190±2	17±0,5	1,47	40	9±2
Na^+	166±4	1,62±0,13	24±1	160±1	205±2	11±0,5	1,26	37	15±2
Ba^{2+}	180±3	1,86±0,10	19±1	163±1	215±2	9±0,5	0,44	35	18±2
Fe^{3+}	150±4	1,40±0,12	21±1	162±1	210±2	15±0,5	0,75	37	17±3

и равновесным содержанием влаги в катионитах. Величина $E_{м.в}$ соответствует термическим и механическим свойствам волокон в различных ионных формах.

Температура плавления кристаллитов ПП, содержащихся в катионитах, слабо возрастает с увеличением $E_{м.в}$, что согласуется с литературными данными о влиянии $E_{м.в}$ на $t_{пл}$, полученными для других полимеров [7]. Более резко выраженный характер носит зависимость $E_{м.в}$ от температуры отщепления $t_{от}$ фиксированного иона (реакция десульфирования). Повышение $E_{м.в}$, снижающее сегментальную подвиж-

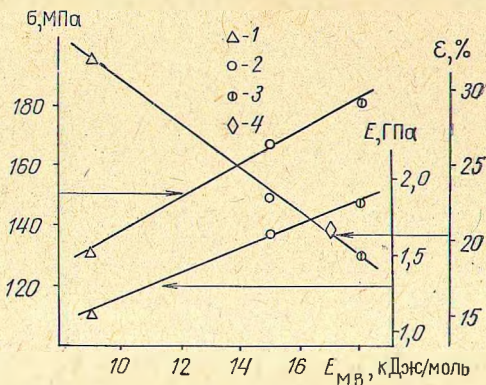


Рис. 2. Зависимость прочности (σ), модуля упругости (E) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) от энергии межмолекулярного взаимодействия для катионообменных волокон на основе полипропилена с привитым полистиролом: 1 — Н, 2 — Na, 3 — Ва, 4 — Fe-формы

ность в макромолекулах, определяет возрастание $t_{от}$ при переходе от H^+ к Ba^{2+} -форме на 25° (таблица).

Наиболее сильное влияние через $E_{м.в}$ природа противоиона оказывает на механические свойства (рис. 2). Так, при переходе от Н-формы к бариевой прочность волокнистых катионитов возрастает на 40%, модуль упругости — на 65, а относительное удлинение при разрыве снижается на 41%. Такое изменение механических свойств представляет уже не только теоретический, но и практический интерес.

Таким образом, рассмотренное в настоящей работе влияние противоиона на межмолекулярное взаимодействие в волокнистых катионитах и их свойства свидетельствует о том, что $E_{м.в}$ является тем первичным параметром, через который непосредственно осуществляется влияние формы катионита не только на величину его набухания, равновесное влагосодержание, но и на его поведение в температурном и особенно в силовом полях.

Результаты настоящей работы показывают также, что эффект влияния противоиона на $E_{м.в}$ и механические свойства в воздушно-сухих катионитах экранирован различным равновесным содержанием влаги. Поэтому для установления влияния собственно противоиона на механические свойства волокнистых ионообменников необходимы исследования абсолютно сухих образцов и образцов с различным влагосодержанием.

Summary

The counter-ion effect on selectivity and thermomechanical properties of sulfonic-type ion-exchange fibres has been investigated. The relationship between the intermolecular interaction energy and physico-mechanical parameters of the fibres in different ionic forms has been found.

Литература

1. Вольф Л. А. Волокна с особыми свойствами.— М.: Химия, 1980.— 240 с.
2. Зверев М. А. Хемосорбционные волокна.— М.: Химия, 1981.— 191 с.
3. Низовцева О. П., Шупкевич А. А., Зоцов Ю. Г. и др.— ДАН БССР, 1981, т. 25, № 6, с. 536—539.
4. Прокопчук Н. Р.— ДАН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020—1023.
5. Прокопчук Н. Р.— Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.

УДК 678.674

Д. В. ЛОПАТИК, З. В. СТАШЕНОК, С. В. БАРЧЕНКО, И. Ф. ОСИПЕНКО

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СОПОЛИЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И СУЛЬФОИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Среди модифицированных полиэфирных волокон — волокон второго поколения наиболее важную группу представляют волокна на основе сополиэфиров терефталевой кислоты и сульфированных ароматических и алифатических соединений. Широкое применение для этих целей нашли К- и Na-соли 5-сульфоизофталевой кислоты (СИФК) [1]. Характерными свойствами этих волокон являются улучшенная гигроскопичность и повышенная способность к окрашиванию основными красителями при несколько пониженной прочности по сравнению с волокнами на основе гомополимерного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [1, 2].

Обычно для получения сополиэфирных волокон в процессе синтеза ПЭТФ используют 2—3 мас.% солей СИФК. Превышение этого количества приводит к нежелательным побочным процессам [3].

Целью работы являлось изучение физико-химических и механических свойств сополиэфирных волокон в зависимости от количества использованной при синтезе Na-соли СИФК и применения модификаторов.

В качестве модификаторов были использованы ϵ -капролактамы в количестве 3 мол.% от исходной терефталевой кислоты и полиэтиленгликоль с молекулярной массой 600 (ПЭГ-600), 1500 (ПЭГ-1500) и 3000 (ПЭГ-3000) в количестве 10 мас.% от сополиэфира. Синтез модифицированного ПЭТФ и формование волокон осуществляли по методике, описанной ранее [4], при этом соль СИФК и полиэтиленгликоль загружали в виде смеси с исходными мономерами (терефталевой кислотой и этиленгликолем), а ϵ -капролактамы вводили в реакционную массу перед стадией поликонденсации. Все полученные образцы сополиэфиров имели слабый желтоватый оттенок и легко формовались в волокна.

Механические свойства полученных ориентированных волокон определяли на машине УМИВ-3, гигроскопичность их — по методике [5] путем выдерживания в атмосфере с 63%-ной влажностью и последующим высушиванием над пятиокисью фосфора до постоянной массы.

Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли путем обработки переосажденных образцов полимера 0,1 н. раствором HCl с последующим титрованием раствора кислоты после отфильтровывания полимера [6].

Крашение красителем дисперсный синий осуществляли при нагревании навески волокна в течение 2 ч при 98—100° в красильной ванне при модуле 1/100 и концентрации красителя 3% от массы волокна. Крашение красителем метиленовый голубой осуществляли путем нагревания волокна в красильной ванне в течение 10 мин при 60°, 70—80 мин при подъеме температуры от 60 до 100° и 60 мин при кипячении, при модуле ванны 1/100 и концентрации красителя 3% от массы волокна. Количество сорбированного красителя оценивали по разности оптической плотности красильной ванны до и после крашения и выражали в мг на 1 г волокна.

В табл. 1 приведены данные по количеству исходных реагентов, использованных при синтезе различных образцов, и физико-химические