

УДК 678.01:53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИТОВ *

Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков,
В. В. Коршак

Общие положения и принципы методов дифференциального термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) подробно изложены в обзорных статьях [1, 2]. Наряду с физико-химическими характеристиками фазовых переходов эти методы позволяют уверенно обнаружить весьма тонкие химические изменения в структуре полимера, например, характер и положение заместителя в ядернозамещенных полистиролах [3] и дают возможность сравнительно оценить их термостойкость.

В последнее время показана высокая эффективность высокотемпературного ионного обмена и катализа [4]. Известные работы по использованию методов термического анализа для исследования процессов термической деструкции катионитов предполагают, как правило, применение методов термического анализа без расшифровки процессов термической деструкции [5—7]. Дифференциальный термический анализ в сочетании с кривыми ДТГ и ТГ может дать гораздо большую информацию о структуре ионита и позволяет при анализе летучих продуктов и твердого остатка сделать выводы о природе деструктируемых связей. Накопление информации по термическому анализу позволит составить таблицы по термической деструкции ионитов ** с различными функциональными группами и использовать их для экспресс-метода идентификации ионитов и характеристики их структуры, а также структуры сополимеров, используемых для синтеза ионитов путем химических превращений.

Весьма важным вопросом в исследованиях методами термического анализа является выбор скорости подъема температуры. Для индивидуальных органических веществ обычно рекомендуют скорость 15—20 град/мин, при более высокой скорости наблюдается наложение пиков. В наших исследованиях выбрана низкая скорость — 6 град/мин, исходя из того, что ионнообменные материалы являются трехмерными полимерами и для разрушения пространственной сетки и прохождения реакции по всему объему необходимы большие отрезки времени, обусловленные

* 2-е сообщение из серии «Синтез и исследование амфотерных ионитов на основе сополимеров стирола и винилпиридинов».

** Исследуемые процессы следует отнести к термоокислительной деструкции, так как конструкция использованного в данной работе дериватографа системы F. Paulik и др. не обеспечивает инертной атмосферы даже при испытании в среде инертного газа. Так, испытания на воздухе и в среде азота дали практически аналогичные кривые ДТГ и ТГ; на кривых ДТА в случае спиртого полистирола и полимВП (метилвинилпиридин) и сульфокатионитов при испытании на воздухе наблюдается единственный небольшой добавочный экзотермический пик в области 380—390°. В остальном кривые ДТА для испытаний в этих средах идентичны.

диффузией продуктов реакций внутри пространственной сетки полимера. Подобная малая скорость подъема температуры была уже рекомендована для полимеров [1]. К тому же она обеспечивает лучшее приближение результатов испытаний методами термического анализа к результатам определения термической стабильности.

Дальнейшие исследования в этой области, проведенные в стандартных условиях, очевидно, позволят составить сводные таблицы полученных результатов и использовать их для экспресс-метода идентификации ионитов.

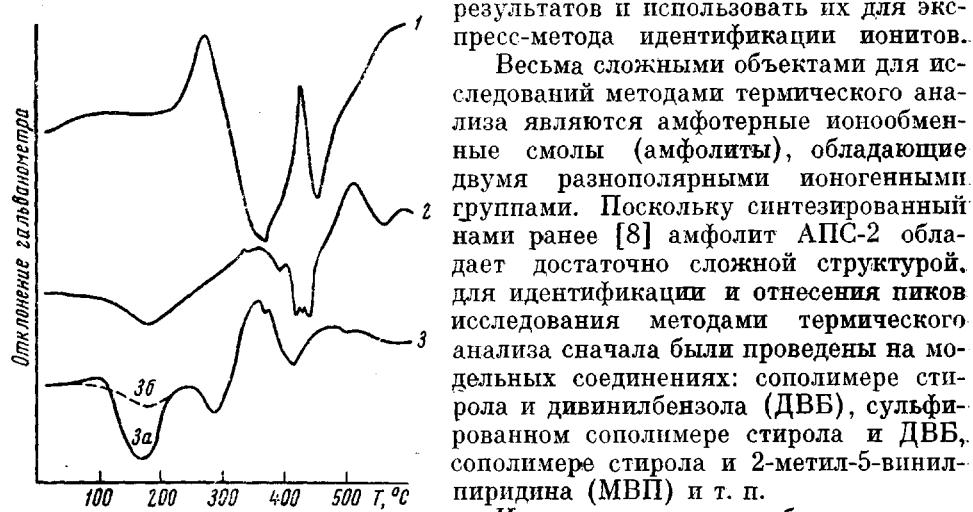


Рис. 1. Кривые ДТА:

1 — полистирол; 2 — сульфополистирол Na^+ -форма; 3 — сульфополистирол H^+ -форма. Обозначения а и б см. в тексте

кисью бензоила и азобisisобутилонитрилом. Синтезированный таким образом сополимер содержал большое количество термически неустойчивых связей. По литературным данным для непористого сополимера стирола и ДВБ при степенишивки выше 6% при относительно низкой температуре ($<290^\circ$) характерна малая скорость потери веса за счет незначительной скорости диффузии [9]. От 290 до 320° скорость потери веса возрастает и затем при дальнейшем повышении температуры снижается за счет реакции сшивания и уменьшения скорости диффузии продуктов деполимеризации. Относительно рыхлая структура пористого сополимера (10% ДВБ, 100% октана) в области температур $<290^\circ$ не препятствует диффузии мономера, выделяющегося при термической деструкции. Этим объясняется весьма значительная скорость потери веса трехмерного относительно сильно сшитого сополимера (10% ДВБ), характерная для малосшитых полистиролов. До 100° на кривой ДТА (рис. 1) заметны лишь малые изменения; так малый экзотермический пик определяется, очевидно, различием в теплоемкости и теплопроводности исследуемого образца и образца сравнения [2]. Можно предположить, что начиная с 220° происходят процессы, связанные с деструкцией по наименее термостойким кислородсодержащим связям [10, 11]. В нашем случае, в соответствии с литературными данными [9], наблюдается некоторый индукционный период между нижней температурной границей экзотермического пика и началом потери веса; начиная приблизительно с 285° , наблюдается весьма интенсивная потеря веса образца (рис. 2). Деструкция при 290° происходит по наиболее слабым алифатическим связям полимерной цепи, как это наблюдается также и в случае полиэтилена [12].

Выше 370° скорость потери веса понижается вследствие реакции образования поперечных связей, причем элементарный состав образцов (табл. 1) изменяется весьма незначительно. При дальнейшем повышении

Весьма сложными объектами для исследований методами термического анализа являются амфотерные ионообменные смолы (амфолиты), обладающие двумя разнополярными ионогенными группами. Поскольку синтезированный нами ранее [8] амфолит АПС-2 обладает достаточно сложной структурой, для идентификации и отнесения пиков исследования методами термического анализа сначала были проведены на модельных соединениях: сополимере стирола и дивинилбензола (ДВБ), сульфирированном сополимере стирола и ДВБ, сополимере стирола и 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и т. п.

Исследованные нами образцы спирто-го пористого полистирола (10% ДВБ, 100% октана) были получены водно-суспензионной полимеризацией в атмосфере воздуха с инициированием перекисью бензоила и азобisisобутилонитрилом. Синтезированный таким образом сополимер содержал большое количество термически неустойчивых связей. По литературным данным для непористого сополимера стирола и ДВБ при степенишивки выше 6% при относительно низкой температуре ($<290^\circ$) характерна малая скорость потери веса за счет незначительной скорости диффузии [9]. От 290 до 320° скорость потери веса возрастает и затем при дальнейшем повышении температуры снижается за счет реакции сшивания и уменьшения скорости диффузии продуктов деполимеризации. Относительно рыхлая структура пористого сополимера (10% ДВБ, 100% октана) в области температур $<290^\circ$ не препятствует диффузии мономера, выделяющегося при термической деструкции. Этим объясняется весьма значительная скорость потери веса трехмерного относительно сильно сшитого сополимера (10% ДВБ), характерная для малосшитых полистиролов. До 100° на кривой ДТА (рис. 1) заметны лишь малые изменения; так малый экзотермический пик определяется, очевидно, различием в теплоемкости и теплопроводности исследуемого образца и образца сравнения [2]. Можно предположить, что начиная с 220° происходят процессы, связанные с деструкцией по наименее термостойким кислородсодержащим связям [10, 11]. В нашем случае, в соответствии с литературными данными [9], наблюдается некоторый индукционный период между нижней температурной границей экзотермического пика и началом потери веса; начиная приблизительно с 285° , наблюдается весьма интенсивная потеря веса образца (рис. 2). Деструкция при 290° происходит по наиболее слабым алифатическим связям полимерной цепи, как это наблюдается также и в случае полиэтилена [12].

Выше 370° скорость потери веса понижается вследствие реакции обра-

температуры наблюдается интенсивная деструкция, увеличение содержания кислорода и карбонизация остатка полимера.

При исследовании пористого сульфополистирола в H^+ -форме (рис. 1) на кривой ДТА до 90° , как уже отмечалось выше, наблюдаются малые тепловые эффекты, соответствующие различию в теплоемкости и теплопроводности испытуемого образца и вещества сравнения. После 90° начинается потеря влаги катионитом, причем с увеличением влажности увеличивается эндотермический эффект (пик при 160° — потеря $11,6\%$ H_2O кривая 3а и 2%). H_2O — кривая 3б). Элементарный анализ образца, нагретого до 203° , не показывает каких-либо отклонений от исходного (содержание серы $15,82\%$), что хорошо согласуется с литературными данными [13], по которым достаточно длительное нагревание при 200° на воздухе катионита КУ-2 в H^+ -форме приводит лишь к частичному десульфированию без появления неактивной серы в структуре. Затем, начиная с $\sim 230^\circ$, происходит десульфирование катионита с потерей веса (эндотермический пик при 282°). Температура начала пика полностью совпадает с началом потери веса после удаления влаги катионитом IR-120 (спицтый сульфополистирол), приведенной на термогравиметрических кривых [14] (скорость подъема температуры не указана).

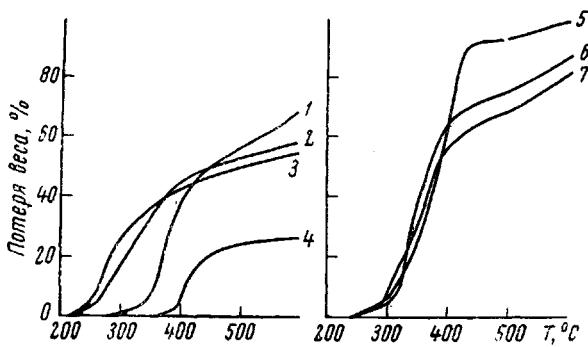


Рис. 2 Кривые ТГ:
1 — амфолит АРС-2; 2 — смесь поли-МВП и сульфополистирола в H^+ -форме; 3 — сульфополистирол H^+ -форма; 4 — сульфополистирол Na^+ -форма; 5 — полистирол; 6 — сополимер стирола и МВП; 7 — поли-МВП

Таблица I

Изменение элементарного состава сополимеров в ходе исследований

Сополимер	Температура, до которой был нагрет образец, $^\circ C$	Содержание элементов, % *				
		N	C	H	S	O
Поли-МВП (5% ДВБ, 100% октана)	250	10,45	79,25	7,90	—	2,4
	310	10,97	76,61	7,16	—	5,26
	360	9,17	75,88	5,64	—	9,31
	450	10,30	71,27	3,41	—	15,02
Полистирол (10% ДВБ, 100% октана)	200	—	90,80	7,77	—	1,43
	320	—	89,68	8,30	—	0,35
	330	—	91,10	8,10	—	0,80
	390	—	88,82	7,48	—	3,70
	460	—	86,88	4,99	—	8,13
Сульфополистирол (10% ДВБ, 100% октана)	203	—	52,29	4,99	15,82	26,90
	333	—	78,01	5,06	7,63	9,30
	430	—	36,66	4,07	4,89	4,38

* Усредненные данные по двум навескам.

Анализ образца, нагретого до 333° , показывает резкое уменьшение содержания серы ($7,63\%$). Как свидетельствуют диаграммы изменения сопротивления кондуктометрической ячейки выделение окислов серы при десульфировании наблюдается приблизительно с 230° и продолжается интенсивно до $\sim 330^\circ$. Обесцвечивание раствора в поглотительной ячейке начинается около 215 — 220° , что может быть в равной мере обусловлено действием SO_2 и непредельных соединений. Анализ поглощенных газов

показал, что они содержат SO_2 и не содержат трехокиси серы. Это позволяет заключить, что наряду с реакцией десульфирования имеют место также окислительные процессы и процессы с присоединением серы, поскольку содержание O_2 , вычисленное по остатку при вычитании суммы $\text{C}, \text{H}, \text{S} = 9,3\%$, меньше, чем рассчитанное для групп SO_3H по содержанию серы ($11,4\%$). Это подтверждается также, заниженным содержанием серы ($4,4\%$) для температуры 333° , рассчитанным исходя из предположения, что в качестве летучих соединений выделяется SO_2 (действительное содержание серы составляет $7,63\%$). Окисляющее действие серной кислоты и выделение SO_2 в процессе термической деструкции катионита КУ-2 в H^+ -форме доказывают и данные работы [15].

При введении сульфогруппы в полистирол меняется характер кривой ТГ (рис. 2), причем сульфополистирол дает меньшую потерю веса. Этот факт служит еще одним доказательством дополнительных реакций сшивания по сульфогруппам. Величина статической обменной емкости (СОЕ) H^+ -формы при достижении 203° остается без изменений ($4,32 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$), при 330° емкость снижается до $0,26 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$ и в интервале $330-430^\circ$ до нуля, причем содержание серы для образца, нагретого до 330° , рассчитанное, исходя из величины СОЕ по NaCl , составляет $0,83\%$ (по данным элементарного анализа $7,63\%$), что также свидетельствует о наличии неактивной серы в структуре.

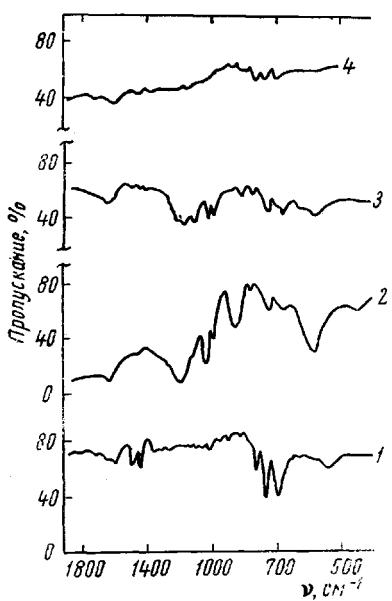


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — полистирол; 2 — сульфополистирол в H^+ -форме; 3 — то же, после выдержки до 203° ; 4 — то же, после выдержки до 430°

В интервале температур $333-432^\circ$, видимо, происходит дальнейшее десульфирование и деструкция сульфоксидных и сульфоновых мостиков с потерей серы в виде летучих продуктов. В области высоких температур происходит снижение содержания серы и увеличение содержания углерода в смоле, очевидно, связанное с ароматизацией, причем наблюдается большой экзотермический эффект (пики при 369 и 388°). Мольное отношение $\text{O} : \text{S}$ в смоле равно $2 : 1$, что соответствует таковому в бисполистиролсульфонах; при 333° наблюдается соотношение $\text{O} : \text{S} = 2,43 : 1$, что характерно для окислительной деструкции смолы соединениями шестивалентной серы. При температурах $>430^\circ$ в катионите обнаруживается исключительно неактивная в ионнообменном отношении сера и емкость по сульфогруппам после выдержки до $430-600^\circ$ отсутствует. В то же время появляются карбоксильные группы (для смолы в H^+ -форме при 430° СОЕ = $1,1 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$, для смолы в Na^+ -форме при 600° СОЕ = $= 1,9 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$).

Для выяснения строения продуктов деструкции были сняты ИК-спектры образцов, нагретых в принятых условиях (6 град/мин) до различных температур (рис. 3). При сульфировании трехмерного полистирола сильно возрастает интенсивность поглощения в области $1000-1100$ и $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ [16]. Однако в этой области находятся полосы, характерные для дизамещенного ароматического ядра, интенсивность которых при сульфировании также возрастает. Аналогичное возрастание интенсивности полос наблюдается и для других дизамещенных (фосфор- и галоидметилированных производных) и, таким образом, слабо зависит от типа замещаю-

щей группы. Сравнение интенсивности полос и получение воспроизведенных результатов по интенсивности на спицовых катионитах методически весьма трудно. Полоса поглощения плоскостных колебаний скелета бензольного ядра после сульфирования смешается от 1595 до 1630 см^{-1} , что свидетельствует о преимущественном *пара*-замещении. На основе ИК-спектров, приведенных в данной статье, наиболее достоверную информацию о наличии связи $\text{C}-\text{S}$ дает поглощение в области $580-650\text{ см}^{-1}$. По сравнению со спектрами спицового полистирола в этой области для сульфированного образца обнаруживается полоса большой интенсивности с максимумом в области 590 см^{-1} , характерная по данным работ [17, 18] для валентных колебаний связи $\text{C}-\text{S}$. При прогреве образцов интенсивность этой полосы заметно убывает (рис. 3, спектры 2, 3, 4) и, наконец, для образца, нагретого до 430° , появляется полоса в области 690 см^{-1} , характерная для внеплоскостных деформационных колебаний CH в однозамещенном бензольном ядре. На основе приведенных ИК-спектров в сочетании с данными элементарного анализа и кривыми ДТА можно утверждать, что деструкция катионита в H^+ -форме в области $240-280^\circ$ преимущественно проходит по связям $\text{Ar}-\text{S}$ с выделением легко летучих серусодержащих продуктов. В случае Na^+ -формы на кривой ДТА (рис. 4) в этой области сохраняется пик, характерный для десульфирования, однако окислы серы, связанные в солевой форме, не удаляются в виде летучих продуктов. Это подтверждается и литературными данными об отсутствии потери в весе Na^+ -формой в области до 300° [14]; причем после промывки щелочью и водой и удаления линейных и растворимых продуктов деструкции, переведенный в H^+ -форму катионит не обладает СОЕ по NaCl . Na^+ -форма катионита труднее обезвоживается, чем H^+ -форма, а так как в случае Na^+ -формы летучие продукты не выделяются, отсутствует и эндотермический пик вблизи 280° . Начало интенсивной потери в весе для спицового полистирола и сульфокатионита в H^+ -форме практически совпадает, и интервал об

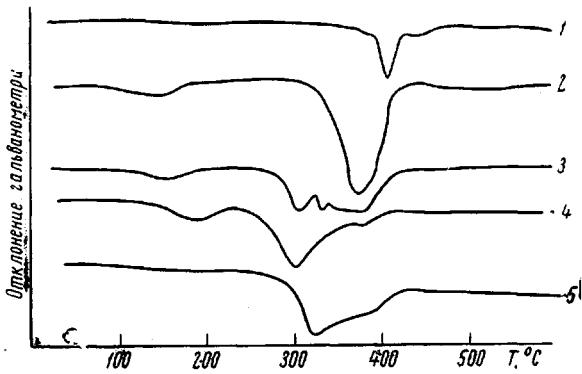


Рис. 4. Кривые ДТГ:
1 — сульфополистирол, Na^+ -форма; 2 — амфорит АПС-2;
3 — механическая смесь поли-МВП и сульфополистирола
в H^+ -форме; 4 — сульфополистирол, H^+ -форма; 5 — поли-
МВП

ласти выделения окислов серы ($230-330^\circ$) уже, чем интервал интенсивного выделения летучих продуктов для спицового полистирола. Эндотермический пик при 270° , характерный для разложения термически неустойчивых кислородсодержащих связей в полистироле, после сульфирования, естественно, исчезает из-за разрушения подобных структур при сульфировании. Эндотермический пик при 370° имеет место только в случае полистирола и на кривых ДТА H^+ - и Na^+ -форм он отсутствует. Этот пик,

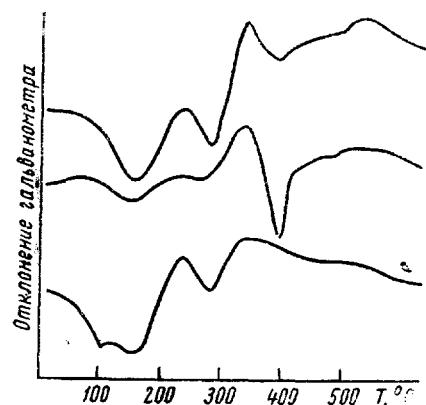


Рис. 5. Кривые ДТА катионита КУ-2
в H^+ -форме:

1 — КУ-2-8; 2 — КУ-2-20; 3 — КУ-2-4

показывает, что в случае сульфокатионита в H^+ -форме он отсутствует. Этот пик,

очевидно, соответствует деполимеризации стирола, хотя для сульфозамещенных стиролов картина деполимеризации осложняется побочными реакциями по сульфогруппам, четкий эндотермический пик исчезает и кривая ДТА проходит вблизи нулевой линии. Потеря веса Na^+ -формы кationита начинается с 350° , т. е. в области, где имеют место деструкция и деполимеризация полистирола. Аналогичное смещение пика ДТГ (рис. 4) получено и на амфолите с пиридиниевыми- и сульфогруппами, находящимися во внутристолевой форме.

Для выяснения влияния степени сшивки ионита на его поведение в исследованиях методами ДТА и ДТГ нами были испытаны в принятых условиях образцы сульфокатионита КУ-2 с различной степенью сшивки (рис. 5, 6). Температуры пиков и полярности эффектов приведены в табл. 2.

Кривые ДТГ, полученные на кationитах различной степени сшивки совпадают, хотя их интенсивность с увеличением степени сшивки уменьшается. Интенсивность эндотермического пика ДТА при 290° , характерного для десульфирования, также уменьшается, что можно связать с резким уменьшением содержания сульфогрупп в сильно сшитом кationите, по сравнению со слабо сшитым (4—8% ДВБ). Аналогично этому уменьшается интенсивность экзотермического пика при 360° , характерного для слабо сшитого кationита этот пик практически отсутствует.

Рис. 6. Кривые ТГ кationита КУ-2 в H^+ -форме:
1 — КУ-2-20; 2 — КУ-2-8; 3 — КУ-2-4

для образования дополнительных серусодержащих связей и процессов окисления соединениями серы, что также связано с меньшей концентрацией сульфогрупп. В области 380 — 400° , отнесенной нами ранее к деструкции поперечных связей, для сильно сшитого кationита (20% ДВБ) наблюдается большая интенсивность эндотермического пика при 390° , причем для слабо сшитого кationита этот пик практически отсутствует.

При сравнении кривых ТГ (рис. 6) отчетливо видно, что введение сульфогрупп замедляет процесс деструкции в области выше 430° вслед-

Таблица 2

Тепловые эффекты при нагревании кationита КУ-2

Сшивка, %	Отнесение пиков по температуре, $^\circ\text{C}$ *													
	4	8	20	110(—)	165(—)	165(—)	160(—)	290(—)	290(—)	280(—)	360(+)	360(+)	350(+)	400(—)

* В скобках указаны полярности эффектов: (—) — эндотермический, (+) — экзотермический.

ствие образования дополнительных поперечных связей, и кривые потери веса для кationитов с большей концентрацией сульфогрупп показывают меньшие конечные весовые потери. Кривые ДТА для пористых ионитов (10% ДВБ, 100% октана) (рис. 1) практически идентичны кривым ДТА для сульфокатионитов обычной структуры с малой степенью сшивки КУ-2 (4—8% ДВБ) (рис. 5). Таким образом структура и степень сшивки кationита очень мало влияют на температуру, соответствующую максимуму пика, но в значительной мере определяют его интенсивность.

Полученные нами кривые ТГ и ДТГ аналогичны зависимостям, приведенным в работе [14] (кривые ДТА отсутствуют). Начало потери веса кationита в температурном градиенте при испытаниях методами терми-

ческого анализа соответствует данным Гриссбаха при выдержке сульфополистирольного катионита в течение 1 часа [7].

Картина деструкции пористого сополимера ДВБ и МВП (рис. 7, 8) во многом напоминает деструкцию сополимера стирола и ДВБ. Интенсивная потеря веса начинается в той же области, что и полистирола, приблизительно с 280—290°. Однако экзотермический пик, который, очевидно, относится к деструкции термически неустойчивых кислородсодержащих связей, смещается до 345°, а область наиболее интенсивной деполимеризации и деструкции смещается к высшим температурам (эндотермический пик при 415°). Данные элементарного анализа (табл. 1) показывают, что до 250° заметных изменений элементарного состава не наблюдается. При высоких температурах проходит выделение углеводородной части и карбонизация (уменьшение содержания Н в большей степени, чем С) и увеличение содержания кислорода. Образец, выдержаный до 450°, показывает некоторое увеличение содержания N, что можно объяснить образованием азотсодержащего кокса, характерного для азотсодержащих полимеров. Пиридиновая группа по сравнению с группами четвертичных аммониевых оснований гораздо более термостабильна [19]. Так анионит АВ-17 в Cl⁻-форме отщепляет аминогруппы уже вместе с удалением воды при температуре около 100°; далее полученные зависимости такие же, как и в случае сшитого полистирола.

Для сополимера стирола и МВП, сшитого ДВБ, наблюдаются суммарные эффекты: так на кривой ДТА (рис. 7) экзотермические пики сополимеров стирола и МВП с ДВБ накладываются, давая общий размытый пик. Наложение и суммирование пики наблюдают также и на кривых ДТГ (рис. 8), хотя получить их в одном масштабе методически трудно. На основании этих данных можно полагать, что в процессе термической деструкции звенья стирола в МВП в тройном сополимере с ДВБ не оказывают друг на друга существенного влияния и ведут себя так же как механическая смесь их сополимеров с ДВБ. Результаты испытаний сополимера 4-винилпиридиана (4-ВП) и стирола (рис. 7) показывают, что этот сополимер выделяет летучие продукты при 250°, аналогичный пик наблюдается и у сополимера стирола и МВП; эндотермические пики при 386 и 413° наблюдаются для обоих сополимеров. Единственным различием в структуре указанных

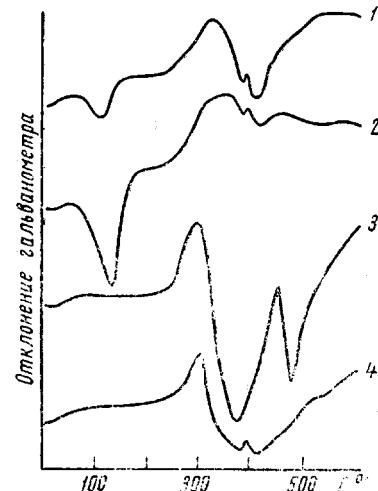


Рис. 7 Кривые ДТА:
1 — сополимер стирола и МВП; 2 — поли-МВП; 3 — полистирол; 4 — сополимер стирола и 4-ВП

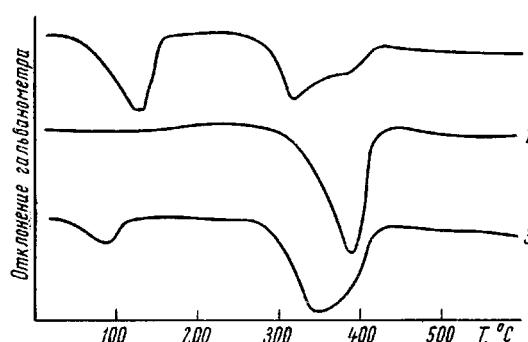


Рис. 8 Кривые ДТГ:
1 — поли-МВП; 2 — полистирол; 3 — сополимер стирола и МВП

полимеров служит метильная группа в α -положении и, очевидно, широкий экзотермический пик с максимумом при 327° можно объяснить окислением метильной группы. По этому пику можно уверенно идентифицировать сополимеры 4-ВП и МВП.

Исследования механической смеси сополимера МВП и ДВБ с сульфированным сополимером стирола и ДВБ в H^+ -форме (рис. 4, 9) показывают отсутствие химического взаимодействия между ними. Кривые ДТА и ДТГ являются суммарными кривыми эффектов, характерных для индивидуальных компонентов данной смеси. Так, выделение двуокиси серы наблюдается при 228° , экзотермический пик — при 320° , если учесть адсорбцию кислых продуктов на основных группах смолы, полностью повторяет ход кривой ДТА для сульфированного сополимера стирола и ДВБ. Со-

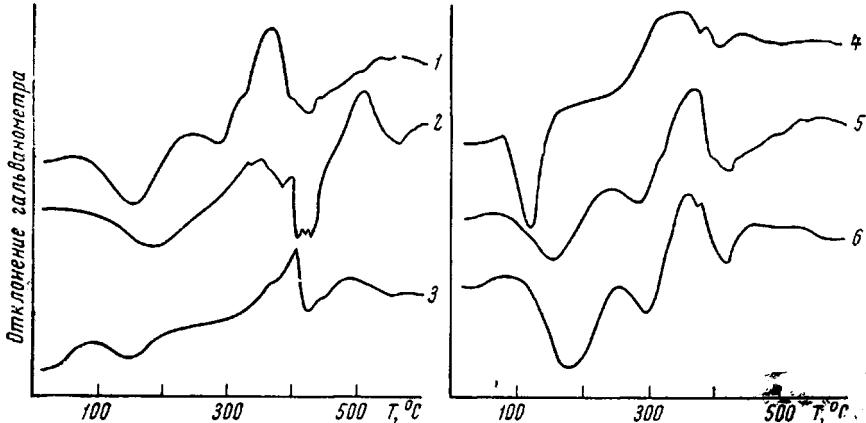


Рис. 9 Кривые ДТА:

1, 5 — механическая смесь поли-МВП и сульфополистирола в H^+ -форме; 2 — сульфополистирол в Na^+ -форме; 3 — амфолит АПС-2; 4 — поли-МВП; 6 — сульфополистирол в H^+ -форме

вершенно иначе ведет себя амфолит с пиридиниевыми- и сульфогруппами, находящийся во внутрисолевой связи, образование которой ранее доказано нами химическими методами [8]. В то время как механическая смесь показывает на кривой ДТА эффекты, характерные для сульфополистирола: 270° (—), 360° (+), 390° (—); полистирола: 260° (+), 400° (—), 390° (—) (общий) и сополимера МВП и ДВБ: 370° (+), 410° (—), 460° (+), амфолит с внутрисолевыми связями резко меняет картину ДТА, оставляя лишь малый пик при 360° (+) и давая большой пик при 410° (+), начало образования которого можно заметить и для механической смеси сульфополистирола и МВП. Адсорбция кислых продуктов деструкции сополимером МВП и ДВБ может быть доказана уменьшением общего количества летучих продуктов при нагревании механической смеси, по сравнению с рассчитанным на основе данных о содержании индивидуального компонента — сульфополистирола.

Наиболее разительный эффект дают кривые ТГ (рис. 2). Механическая смесь спицких сополимеров МВП и сульфополистирола начинает деструктировать в тех же температурных интервалах, что и наименее термостойкий компонент сульфополистирол, в то время как амфолит (внутренняя соль) показывает начало весовых потерь при температуре на 80° выше, чем механическая смесь, и ведет себя аналогично сульфополистиролу в Na^+ -форме. Некоторое отличие в температуре начала весовых потерь и количество потерь Na^+ - и пиридиниевой внутрисолевой форм можно объяснить меньшей устойчивостью и большей летучестью солей пиридина по сравнению с солями натрия.

Экспериментальная часть

Испытания ионитов методами термического анализа (фракция 0,1—0,2 мм) проводили на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в атмосфере азота ($\sim 0,1\%$ O_2). Навески испытуемых ионитов 170—570 мг. Средняя скорость подъема температуры — 6 град/мин. Чувствительность по ДТА и ДТГ — 1 : 10. Вещество сравнения — окись алюминия.

Исследования, проведенные на различных дериватографах той же марки и различных печах в одинаковом температурном градиенте, показали идентичность получаемых кривых ДТА, ДТГ и ТГ.

Продукты деструкции в токе азота пропускали через две параллельно установленные поглотительные ячейки — ячейку, наполненную разбавленным раствором йода в метаноле и кондуктометрическую ячейку с дистиллированной водой. Для измерения электропроводности был использован кондуктометр конструкции авторов с записью на ЭПП-09МЗ. По окончании опыта раствор из кондуктометрической ячейки был испытан на SO_4^{2-} и SO_3^{2-} . Все смолы перед испытаниями кондиционировали переводом в цикле $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{H}^+$, испытания проводили согласно общепринятым методикам [20].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Образцы готовили в виде таблеток, содержащих 4 мг ионита на 1 г КBr.

Выводы

1. Исследована термодеструкция ряда ионнообменных материалов.
2. На основании ИК-спектров продуктов деструкции и анализа летучих продуктов идентифицированы процессы деструкции в широком температурном интервале.
3. Исследованиями модельных соединений и амфолита АПС-2 установлено, что в амфолите наблюдается сильное взаимное влияние разнополярных ионогенных групп с образованием внутренней соли.
4. Исследовано влияние степени сшивки и структуры ионитов на тепловые эффекты деструкционных процессов.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Double, Plast Inst. Trans. and J., 34, 73, 1966.
2. L. M. Brancone, H. J. Ferrangi, Microchem. J., 10, 370, 1966.
3. F. Danusso, G. Polizzotti, Makromolek. Chem., 61, 157, 1963.
4. Т. Д. Семеновская, Диссертация, 1966.
5. К. М. Салладзе, Сб. Исследования в области хроматографии, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 114.
6. Н. Г. Перышкина, В. С. Солдатов, Н. И. Сударикова, Пласт. массы, 1966, № 4, 60.
7. Р. Грисбах, Теория и практика ионного обмена, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 488.
8. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, В. Ратайчак, Высокомолек. соед., Б9, 657, 1967.
9. Н. Г. Jellinek, J. Polymer Sci., 3, 850, 1948.
10. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Standards, 40, 417, 1948.
11. B. G. Achhammer, M. J. Reiney, L. A. Wall, F. W. Reinhart, J. Polymer Sci., 8, 555, 1952.
12. Н. Г. Jellinek, J. Polymer Sci., 4, 13, 1949.
13. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Ж. прикл. хим., 38, 910, 1965.
14. J. Inczedy, Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Budapest, 1964. Akd. Wissen, 36.
15. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, М. А. Шабуров, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов, изд-во «Наука», 1964, стр. 137.
16. Г. К. Садовская, В. А. Никашина, Н. А. Словохотова, М. М. Сенявин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 396.
17. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 502.
18. A. Strasheim, K. Buijs, Spectrochim. acta, 17, 388, 1961.
19. М. А. Потапова, К. М. Ольшанова, К. М. Салладзе, М. И. Петрова, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов, изд-во «Наука», 1964, стр. 150.
20. Г. Клейн, Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 479.

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS TO STUDY OF IONITES
Yu. A. Leikin, A. V. Smirnov, A. B. Davankov, V. V. Korshak

Summary

Thermal degradation of some addition ion-exchange resins in different forms has been studied. Basing on elementary analysis of solid residue, infrared spectra and analysis of volatile products some thermal effects have been explained. The use of thermal analysis for identification of ionogenic groups of cationates and anionates of different degree of crosslinking has been demonstrated. Combination of DTA, DTG, TG methods with chemical analysis gives rich information about structure of ionites. For amphoteric resins strong interaction with infrasalt formation has been shown.