

УДК 541.64:543.872

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ**

**Даванков А. Б., Лейкин Ю. А., Смирнов А. В.,
Сложеникина Т. Я., Коршак В. В.**

Методами термического анализа исследованы некоторые фосфорсодержащие катиониты и амфотерные иониты. Сочетанием методов ТА, ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, хроматографии на бумаге и данных элементного анализа сухого остатка и продуктов термоокислительной деструкции установлен механизм разложения фосфорсодержащих ионогенных групп. Найдено, что амфотерные иониты разлагаются по смешенному механизму, включающему реакции свободных фосфоновокислотных групп и фосфоновокислотных групп во внутрисолевой форме.

В последнее время в связи с развитием высокотемпературного ионного обмена и катализа все большее внимание уделяют исследованию термической стабильности ионитов [1–5]. Деструктивные процессы в ионитах связаны в основном с деградацией ионогенных групп, особенно в катализически активном состоянии (H^+ -форма для катионитов и OH^- -форма для анионитов [3]). Солевые формы катионитов и внутрисолевые (ВС) формы полиамфолитов обладают большой термической стабильностью [2, 4, 6]. Повышение термической стабильности обусловлено в последнем случае взаимодействием разнополярных ионогенных групп с образованием ВС-связей, являющихся дополнительными сшивками ионного типа.

В настоящей работе исследованы процессы термоокислительной деструкции фосфоновокислотного катионита (СФ-5, КФ-11) на основе пористого сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) и фосфорсодержащего полиамфолита на основе пористого сополимера стирола, 2-метил-5-винилпиридиния (МВП) и ДВБ (ионит АПФ 2-5) [7]. При помощи методов термического анализа (ТА), включающих зависимости ДТА, ДТГ и ТГА, исследованы катиониты с фосфонисто- и фосфоновокислотными группами в H^+ - и Na^+ -формах, а также полиамфолит с фосфоновокислотными и пиридиновыми группами в ВС-форме. Для моделирования процессов на различных стадиях использованы данные ТА моно- и дизамещенных Na -солей ортофосфорной кислоты и ряда ионитов с фосфоновокислотными группами. Для зависимостей ДТА всех исследованных ионитов (табл. 1) в области 110–120° характерно наличие большего или меньшего эндотермического эффекта, обусловленного удалением сорбированной и гидратационной воды. Ди- Na -форма катионита и ВС-форма полиамфолита обезвоживается несколько труднее (160 и 130° соответственно). В области 230–250° или 270–290° (для различных структур и скоростей нагревания) для ионитов с группами $-P(O)(H)OH$ наблюдается экзотермический эффект, вызванный окислением, что подтверждается характерным привесом на кривой ТГ в указанных температурных областях (рис. 1). Для катионитов с группами $P(O)(OH)_2$ этот привес отсутствует, а на кривых ДТА наблюдается один

экзотермический эффект в области 290–320°*, соответствующий максимальной скорости весовых потерь. Учитывая склонность фосфорсодержащих кислот к ангидридизации при нагревании, можно предположить образование ангидридных структур типа RPO_2 , которое происходит с выделением воды, тем более, что интенсивная деструкция полимерной цепи в рассматриваемом градиенте температур не происходит, а соединения фосфора не обладают заметной летучестью. Далее происходит интенсивная деструкция полистирольного каркаса, а затем спшивание полистирольных

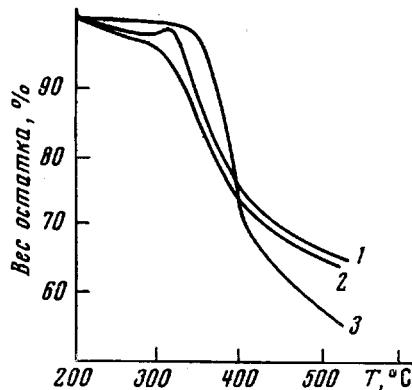


Рис. 1.

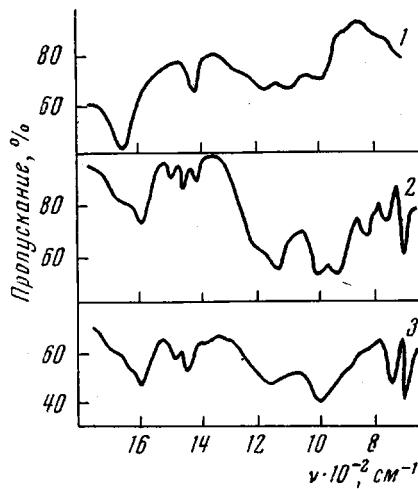


Рис. 2.

Рис. 1. Кривые ТГА ионитов:
1 — фосфонистокислотный катионит в H^+ -форме; 2 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме; 3 — полiamфолит АПФ 2-5 в ВС-форме

Рис. 2. ИК-спектры:

1 — нейтрализованная водная вытяжка после нагревания H^+ -формы фосфоновокислотного катионита при 300°; 2 — фосфоновокислотный катионит в H^+ -форме после нагревания при 250°; 3 — то же после нагревания при 300°

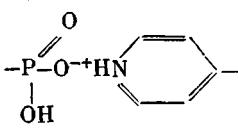
цепей, сопровождающееся понижением скорости весовых потерь (эндотермические эффекты деполимеризации на кривых ДТА в области 320–415°). Причем весьма четко прослеживается влияние количества спивающего агента, типа и количества инертного порообразователя на термическую устойчивость полимерного каркаса. Так, на макропористых образцах с увеличением содержания ДВБ происходит смещение эффектов на 10–50° в область более высоких температур. С увеличением содержания инертного порообразователя наблюдается обратная картина, аналогичная уменьшению степени спшивки. Для макропористых ионитов, обладающих большой удельной поверхностью, общий характер деструктивных процессов аналогичен наблюдаемому для слабосшитых (гелевых) матриц, что можно объяснить значительным облегчением процессов диффузии при удалении летучих продуктов. Например, эндотермический эффект в области 320° для катионита структуры 10% ДВБ – 80% изооктана смешается в область 360–370° (табл. 1).

Для ди- Na -формы катионита и ВС-формы полiamфолита деструктивные изменения, связанные с потерей статической обменной емкости (СОЕ), в первую очередь должны быть связаны с разрушением связи С–Р, так как соли фосфора, а следовательно, и солевые формы фосфорсодержащих ионитов, значительно более термически устойчивы, чем соответствующие

* Идентичные тепловые эффекты наблюдаются в ионитах аналогичного химического состава независимо от способа получения, например при химических превращениях сополимеров или сополимеризации ионогенных мономеров.

Таблица 1

Данные ДТА фосфорсодержащих ионитов

Тип и форма ионоген-ных групп	Содержание ДВБ и инертного раствори-теля, %	Скорость нагрева-ния, град/мин	Экстремальные значения идентичных тепловых эффектов, °C		
			эндотер-мический	экзотерми-ческий	эндотерми-ческий
$-P(O)H(OH)$	20 и 60 (октан)	6	110	280; 320	380
	10 и 80 (<i>i</i> -октан)	3	100	235; 260	320
$-P(O)(OH)_2$	20 и 60 (октан)	3	120	320	385
	10 и 80 (<i>i</i> -октан)	3	110	290	320
	20 и 80 (гептан)	6	120	310	355
	7 — *	6	120	320	380
	2 — *	3	120	320	360
$-CH_2P(O)(OH)_2$	20 и 60 (октан)	6	110	320	385
$-P(O)(OH)ONa$	20 и 60 (октан)	6	120	340	390
	10 и 80 (<i>i</i> -октан)	3	120	310	350
$-P(O)(ONa)_2$	20 и 60 (октан)	6	160	290; 360	415
	10 и 80 (<i>i</i> -октан)	3	130	280; 320	350
	20 и 60 (октан)	6	130	360	415
	20 и 60 (октан)	3	120	330	390
	2 — **	6	120	350	320

* Омыленный сополимер стиролдиэтилфосфоната.

** Омыленный сополимер стиролдиэтилфосфоната и МВП. Остальные иониты получены фосфорилированием соответствующих сополимеров PCl_3 в присутствии $AlCl_3$.

кислоты; в меньшей мере это относится к пиридинсодержащим солям фосфора. На деструктивные изменения по активным группам для указанных форм ионитов накладываются процессы, связанные с разрушением полимерного каркаса, и зависимости ДТА имеют более сложный характер по сравнению с катионитом в H^+ -форме. Так, для ди- Na -формы катионита появляется дополнительный экзотермический эффект при 360° , а для ВС-формы полиаммолита происходит смещение экзотермического эффекта в область $330-365^\circ$.

Данные, полученные методами ТА, не позволяют сделать вывод о механизме процесса, в особенности на начальной стадии, когда происходит наиболее интенсивное разрушение ионогенных групп с относительно малым количеством летучих.

Нелетучесть соединений фосфора в условиях эксперимента обусловлена необходимость анализа образцов и их водных вытяжек на различных стадиях деструктивного процесса. Наибольший интерес представляет область температур до $300-350^\circ$, в которой еще не происходит интенсивной деструкции полимерного каркаса.

При 200 , 250 и 300° проведена шестичасовая выдержка фосфоновокислотного катионита в атмосфере азота ($0,1\% O_2$). Выдержка H^+ -формы катионита при 200° практически не вызывает понижения СОЕ, при 250 и 300° наблюдается значительная потеря емкости (табл. 2), причем содержание фосфора в сухом остатке несколько выше рассчитанного по СОЕ. Так, СОЕ $6,0$ мг-экв/г соответствует теоретическому содержанию Р $9,3\%$; катионит, выдержаный при 250° , содержит $10,5\%$ Р, что можно объяснить образованием пирофосфатных структур

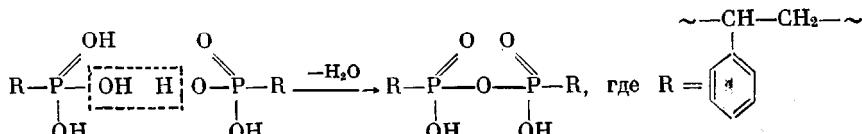


Таблица 2

Физико-химические показатели ионитов после нагревания

Ионит, основные показатели до нагревания	Темпера-тура, °C	Потеря веса (%) после			Физико-химические показатели ионитов и водных вытяжек								
		6 час. нагревания	водной вытяжки при 20°		водной вытяжки при 100°	водная вытяжка при 20°			водная вытяжка при 100°			данные бумажной хроматографии **	
			СОЕ, м-экв/г	P в ионите, %		P * в вытяжке, %	СОЕ, м-экв/г	P в ионите, %	P * в вытяжке, %	ортрофосфаты	пирофосфаты		
Фосфоновокислотный катионит в H-форме, СОЕ = 8,0 м-экв/г	200 250 300	4,2 6,2 12,6	Следы 14,6 39,0	Следы 28,0 51,2	8,0 6,0 2,3	12,0 10,4 6,0	Следы 1,0 4,0	8,0 5,7 2,7	11,6 8,0 2,7	Следы 3,0	— + +	— — —	
То же в моно-Na-форме, СОЕ = 2,5 м-экв/г, Р 11,0%	200 250 300	2,5 5,8 7,1	4,3 13,0 21,3	11,6 23,1 29,8	2,1 1,6 1,2	10,9 9,3 7,4	Следы 1,7 3,5	2,5 2,2 2,0	10,6 8,8 6,8	Следы 0,4 0,5	— — —	— + +	
Полиамфорит АПФ 2-5 в ВС-форме, СОЕ = 4,4 м-экв/г, Р 6,7%	250 300 350	7,7 10,7 32,0	8,0 11,2 47,0	8,0 3,7 3,0	4,2 6,5 Следы	6,5 6,3 Следы	4,3 4,0 4,0	5,5 4,9 4,9	1,0 — —	— ++ ++	— — —	— + +	

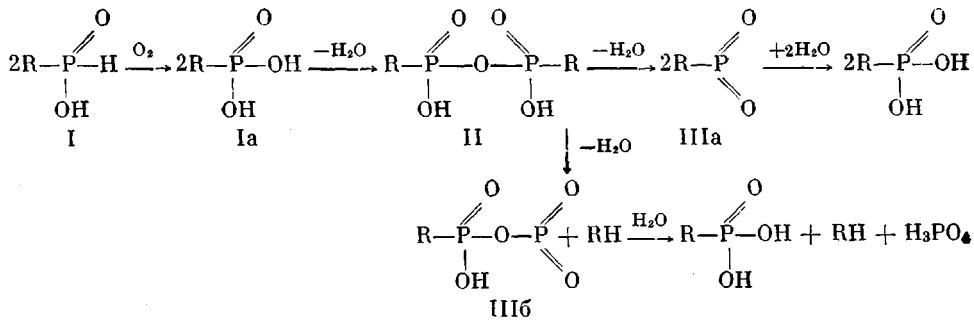
* В пересчете на ионит.

** + — положительная реакция на соответствующий ион, знак — — отрицательная.

Аналогично при нагревании мононатриевой соли ортофосфорной кислоты до 200° [8] наблюдается образование связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. СОЕ катионита после кипячения в воде и разрушения пирофосфатных структур совпадает с рассчитанной по содержанию фосфора, если принять во внимание, что некоторое возрастание СОЕ может быть обусловлено появлением карбоксильных групп. Данные ИК-спектроскопии сухого остатка при возможном одновременном наличии в структуре монозамещенных бензольных ядер (700 и 760 cm^{-1}), фосфоново- и пирофосфонокислотных групп (700, 940–980, 1080 cm^{-1}) не позволяет однозначно отнести полосы поглощения в области 700–940–970 cm^{-1} к колебаниям связи $\text{P}-\text{O}$ или к антисимметричным колебаниям связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ [9].

Кривые потенциометрического титрования водных вытяжек имеют две области титрования, соответствующие значениям pK_a 3,3 и 6,9, что совпадает со значениями pK_a ортофосфорной и фосфористой кислот. На ИК-спектрахнейтрализованных водных вытяжек наблюдается ряд полос поглощения (980, 1080, 1400 cm^{-1}), характерных для кислых ортофосфатов [9], причем эти же спектры подтверждают отсутствие в водных вытяжках арилфосфонатов и солей фосфористой кислоты (поглощение в области 1600 и 2320–2400 cm^{-1} отсутствует) (рис. 2). Хроматографический анализ [10] подтверждает наличие в водных вытяжках H^+ -формы катионита исключительно ортофосфат-ионов.

На основании данных ТА и результатов анализа сухого остатка и водных вытяжек может быть предложена следующая схема термоокислительной деструкции H^+ -формы фосфонистокислотного катионита:

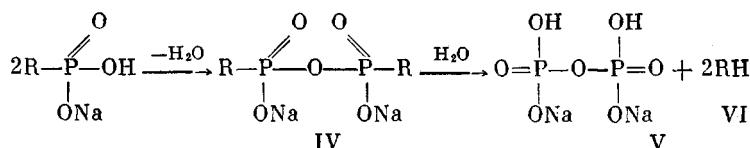


Под воздействием температур порядка 230–280° в присутствии кислорода в структуре I происходит окисление фосфонистокислотных групп (Ia), ангидридизация с образованием полистиролпирофосфоновой кислоты (II) и выделением воды, которому на кривой ДТГ соответствует резкое увеличение скорости весовых потерь. При дальнейшем нагревании, поскольку образование диметафосфатных структур исключено вследствие их значительного напряжения [8], возможна полная ангидридизация с разрушением связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ и образованием структур типа метаfosфата $\text{Na}(\text{IIIa})$. Обработка таких соединений водой должна приводить к практически полному восстановлению функциональных групп катионита. Однако значительное понижение СОЕ и выделение при обработке сухого остатка водой ортофосфат-иона указывают на преимущественное образование структуры IIIb. Данные ИК-спектроскопии подтверждают увеличение содержания монозамещенных бензольных ядер (760 cm^{-1}) в H^+ -форме катионита после выдержки в течение 6 час. при 250–300° (рис. 2). Отсутствие в водных вытяжках пирофосфатов свидетельствует о разрыве в структуре II одной связи $\text{Ar}-\text{P}$.

Как уже отмечалось, по термостойкости амфотерные иониты подобны солевым формам катионитов, поэтому последние являются хорошими моделями для исследований методами ТА. Так, нагревание при 200° в течение

6 час. не вызывает изменений в солевой форме (ди- Na^+)-катионита, а при 250–300° происходит значительное уменьшение СОЕ. Данные потенциометрии и бумажной хроматографии (табл. 2) показывают наличие в водных вытяжках только ортофосфат-ионов. В этом случае, поскольку образование пирофосфатных структур затруднено, происходит термическое разрушение связи С–Р с выделением при обработке водой гидрофосфата Na , что подтверждают также литературные данные [5].

Зависимости, полученные для фосфорсодержащих полиамфолитов, наиболее близки к таковым для моно- Na^+ -формы катионита (табл. 1). Это обусловлено образованием ВС-связей в полиамфолите за счет взаимодействия пиридиновой и одной из кислотных групп. Таким образом, ионные структуры рассматриваемых ионитов идентичны, но в случае полиамфолита катион (поливинилпиридиний) химически связан с полимерной матрицей. Большой экзотермический эффект в области 320° для H^+ -формы смещается в область 340° для моно- Na^+ -формы и в область 360° для ВС-формы полиамфолита (для структур 20% ДВБ – 60% октана). На кривых ДТГ солевых форм отсутствует резкое возрастание весовых потерь в области 300–320°, так как для ди- Na^+ -формы ангидризация исключена, а в случае моно- Na^+ - и ВС-форм свободная ионогенная группа является слабокислотной (pK_a 7,5) и образует пирофосфатные структуры значительно медленнее и при более высоких температурах. Образование пирофосфатных структур для моно- Na^+ -формы катионита и ВС-формы полиамфолита подтверждает наличие пирофосфатов в водных вытяжках (табл. 2). Различный характер продуктов деструкции для H^+ - и моно- Na^+ -формы катионита обусловлен, по-видимому, различным механизмом деструкции. Для моно- Na^+ -формы в соответствии с полученными результатами схема разложения активных групп может быть представлена следующим образом:



Сначала происходит ангидризация с образованием полистиролпирамфосфата Na (IV), затем в структуре IV протекает одновременный или последовательный разрыв связей Ar–P с образованием полистирольной структуры и выделением дигидропирамфосфата Na (V). В структуре IV связь P–O–P является гидролитически устойчивой, и ее разрыва как в случае H^+ -формы катионита не происходит. Увеличение содержания в структуре ионита монозамещенных бензольных ядер (структуре VI) подтверждает относительное увеличение интенсивности полосы поглощения 760 cm^{-1} .

Аналогичный характер продуктов деструкции (табл. 2) позволяет предположить идентичность механизмов деструкции ВС-формы полиамфолита и моно- Na^+ -формы катионита. Наличие в водных вытяжках полиамфолита одновременно пирамфосфат- и ортофосфат-анионов обусловлено присутствием в полиамфолите свободных фосфонокислых групп, не вступивших в реакцию образования внутренней соли и деструктирующих по механизму, характерному для H^+ -формы катионита. Обнаружение только ортофосфат-ионов в водных вытяжках полиамфолита после выдержки при 250° еще раз доказывает, что ангидризация с образованием пирамфосфатных структур для моносолей фосфоновых кислот происходит при более высоких температурах по сравнению с ангидризацией свободных кислот.

Таким образом, механизм деструкции полиамфолита определяется суммой двух процессов: деструкцией свободных фосфонокислых групп в H^+ -форме и деструкцией фосфонокислых групп в ВС-форме, причем доля каждого из них определяется степенью образования внутренней соли.

Экспериментальная часть

Исследования ионитов методами ТА (фракция 0,1–0,5 мм) проводили на дериватографе в атмосфере N_2 (0,1% O_2) при скорости нагревания 3 и 6 град/мин; вещество сравнения — Al_2O_3 . Испытания ионитов в условиях термостатирования ($\pm 10^\circ$) проводили, нагревая образцы (0,5–1,0 г) в кварцевой трубке в атмосфере N_2 (0,1% O_2) в течение 6 час. Сухой остаток взвешивали, количественно переносили в кварцевый стакан, обрабатывали дистиллированной водой при комнатной температуре, а затем в течение 1 часа при кипении. Хроматографическое разделение на бумаге фосфорсодержащих анионов проводили по методике [10], содержание Р определяли фотоколориметрически [11]. ИК-спектры ионитов, сухого остатка и водных вытяжек снимали на спектрометре UR-10 (в последнем случае после упаривания и кристаллизации с KBr). Mono-Na⁺-форма фосфонокислотного катионита получена обработкой H⁺-формы ацетатным буферным раствором (рН 5) с последующей отмыккой дистиллированной водой. Полиамфолит переводили в ВС-форму последовательной обработкой 5%-ной HCl и деминерализованной водой до отсутствия Cl-иона в элюате по $AgNO_3$.

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

Поступила в редакцию
2 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ambró, T. Flóga, T. Vágó, Acta Chim., 59, 249, 1969.
2. Н. И. Петрова, М. А. Потапова, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», 1968, стр. 120.
3. О. Н. Карпов, П. Е. Тулупов, Сб. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Воронеж, 1971, стр. 44.
4. Н. Г. Полянский, В. М. Тютюник, Сб. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Воронеж, 1971, стр. 42.
5. Н. Д. Таланов, Г. В. Астахова, Ж. прикл. химии, 39, 1907, 1966.
6. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 157, 1968.
7. А. Б. Даванков, А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, В. В. Коршак, Авт. свид. 198649, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 14.
8. Д. Р. Ван-Везер, Фосфор и его соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 334, 474.
9. D. E. C. Sogbridge. J. Appl. Chem., 6, 456, 1956.
10. I. P. EbéI, Bull. Soc. Chim. France, 20, 991, 1953.
11. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II, «Химия», 1967, стр. 203.