

**ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ И МАКРОСТРУКТУРЫ ВОДОРОДНОЙ
И СОЛЕВЫХ ФОРМ КАТИОНITA КУ-2 ПРИ НАГРЕВАНИИ
В ВОДЕ И НА ВОЗДУХЕ**

B. M. Тютюнник

Изучение ионообменных смол методом оптической микроскопии позволяет не только оценить изменение объема в циклах набухание — высушивание [1], но и получить ценную информацию об их макроструктуре. При термообработке смол в различных средах этот вопрос приобретает особый теоретический и практический интерес, так как наряду с физико-механическими процессами [2] при нагревании ионитов протекают необратимые химические реакции [2—4], приводящие к изменению структуры, состава и размеров зерен полиэлектролитов. В данной работе приведены некоторые результаты исследования термостойкости в различных средах сульфокатионита КУ-2 в водородной и солевых формах, а также изменения размеров зерен и макроструктуры этих смол.

Изучали образцы кationитов: 1) исходная смола (промышенный кationит, проштукатуренный щелочью, водой и переведенный в водородную, затем в солевую форму по общепринятым методам [3]), высущенная до постоянного веса при 115° (физико-химические характеристики приведены в табл. 1); 2) исходная смола в состоянии предельного набухания; 3) отработанный кationит в состоянии предельного набухания и высущенный после нагревания в воде при различных режимах (температура, продолжительности термообработки); 4) отработанный кationит после нагревания на воздухе в различных режимах. Для каждого из образцов определяли изменение размеров зерен кationитов с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ), с противоионами всех элементов I и II групп периодической системы, а также изменение макроструктуры смол после термообработки в воде и на воздухе.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики исходного кationита КУ-2
в водородной и солевых формах**

Ионная форма смолы КУ-2	Содержа- ние ДВБ, %	Обменная емкость, мг-экв/г сухого вещества		Коэффициент влагоемкости		Относи- тельная набухае- мость, %	Насыпной вес, г смолы/мл
		смолы	матрицы	г H ₂ O/г смолы	ммоль H ₂ O/ мг-экв суль- фогрупп		
H ⁺	2	5,31	11,0	4,92	51,5	640	0,67
H ⁺	4	5,12	10,3	2,35	25,5	325	0,71
H ⁺	8	5,03	9,90	1,14	12,6	140	0,82
H ⁺	8 чс *	5,04	9,95	1,13	12,5	130	0,80
H ⁺	12	4,81	9,11	0,82	9,5	70	0,73
H ⁺	16	4,73	8,97	0,70	8,2	65	0,81
H ⁺	20	4,61	8,42	0,51	6,0	52	0,86
Li ⁺	8	4,88	9,25	1,08	12,3	118	0,83
Na ⁺	8	4,53	9,20	0,94	11,5	111	0,88
K ⁺	8	4,22	9,15	0,72	9,5	82	0,86
Rb ⁺	8	3,53	9,04	0,61	9,6	85	0,97
Cs ⁺	8	3,02	8,95	0,52	9,6	77	1,09
Be ⁺⁺	8	4,82	9,22	1,09	12,6	128	0,82
Mg ⁺⁺	8	4,50	9,18	1,03	12,7	115	0,85
Ca ⁺⁺	8	4,20	9,11	0,90	11,9	109	0,87
Sr ⁺⁺	8	3,48	8,98	0,73	11,6	97	0,99
Ba ⁺⁺	8	2,98	8,95	0,58	10,8	75	1,07

* Кationит КУ-2×8 на основе чистых мономеров.

Учитывая особенности микроскопических методов [1], каждое определение повторяли 10 раз в идентичных условиях при 20° на металлографическом микроскопе ММР-2Р, работающем на отражение. Наблюдение и фотографирование проводили в светлом поле микроскопа, направляя на образец прямой пучок монохроматического света через желто-зеленый светофильтр. Для всех опытов, проводимых при постоянной апертуре диафрагмы конденсора, применяли объектив $F = 23,2$; $A = 0,17$ с окулярами $4,0^*$ и $12,5^*$. Линейное поле зрения в этих условиях равно $0.8-1,0$ мм, точность измерений не ниже $\pm 1\%$.

На рисунке, *a*, *b* показаны типичные микрофотографии зерен исходной смолы в сухом состоянии. Зерна катионита КУ-2 до термообработки в H^+ -форме с различным содержанием дивинилбензола, так же как и всех соловых форм, имели одинаковую макроструктуру, но отличались размерами. В исходном состоянии зерна смол были отобраны в виде правильных сфероидальных гранул без каких бы то ни было нарушений формы и структуры.

При нагревании в воде (рисунок, *в*, *г*) смолы сильно растрескивались, наблюдалось даже откалывание небольших частиц от зерен, причем более всего появлялось трещин в зернах смол с максимальной термической устойчивостью (бериллиевая,магниевая, литиевая формы [3, 4]).

После термической обработки на воздухе (рисунок, *д*, *е*) смолы разрушались на множество осколков различных размеров и случайной неправильной формы. В образовавшихся осколках также имеется сеть трещин, количество которых растет при уменьшении термостабильности катионитов от литиевой к цезиевой и от бериллиевой к барийевой формам [4].

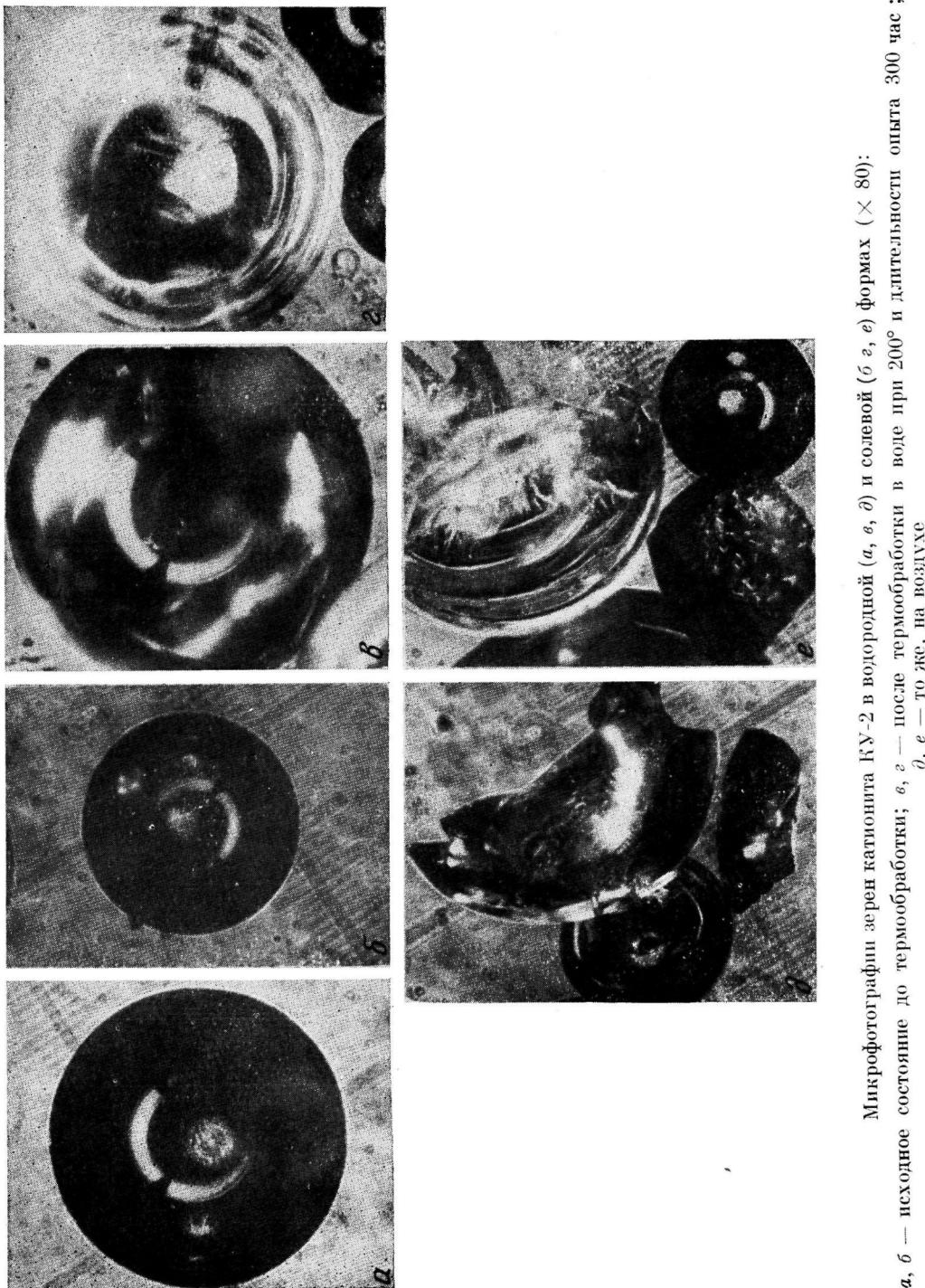
Резкие различия в форме и макроструктуре зерен ионных форм катионита КУ-2 после термообработки в различных средах при одинаковых режимах, видимо, объясняются сильно отличающимся состоянием гидратации противоионов (и сульфогрупп), а также большими различиями в механизмах, протекающих при нагревании процессов: в воде матрица неизменяется, на воздухе — участвует в химических превращениях.

Таблица 2

Средние размеры зерен катионита КУ-2 по данным
оптической микроскопии

Катионит	Ионная форма	Диаметр зерен катионита КУ-2, мм *					
		до нагревания		после термообработки в течение 300 час.			
		набухший	сухой	в воде при $T, {}^\circ C$		на воздухе при $T, {}^\circ C$	
				150	200	150	200
КУ-2×2	H^+	1,27	0,17	1,23	1,09	0,15	0,13
	H^+	1,15	0,27	1,10	1,02	0,24	0,20
	H^+	0,88	0,37	0,84	0,79	0,36	0,31
	H^+	0,97	0,42	0,93	0,86	0,40	0,36
	H^+	0,65	0,38	0,60	0,52	0,35	0,31
	H^+	0,60	0,36	0,56	0,49	0,35	0,30
	H^+	0,98	0,64	0,90	0,83	0,62	0,56
КУ-2×8	Li^+	0,85	0,39	0,81	0,74	0,38	0,34
	Na^+	0,80	0,38	0,76	0,70	0,35	0,31
	K^+	0,64	0,35	0,60	0,53	0,32	0,27
	Rb^+	0,61	0,34	0,57	0,50	0,31	0,26
	Cs^+	0,58	0,33	0,53	0,45	0,30	0,24
	Ba^{++}	0,89	0,39	0,85	0,76	0,39	0,36
КУ-2×8	Mg^{++}	0,83	0,39	0,79	0,71	0,38	0,32
	Ca^{++}	0,67	0,32	0,64	0,60	0,30	0,26
	Sr^{++}	0,64	0,32	0,61	0,55	0,30	0,25
	Ba^{++}	0,60	0,34	0,57	0,50	0,31	0,21

* Диаметр или максимальный размер зерна в поперечнике.



Микрофотографии зерен катионита КУ-2 в водородной (a, б, д) и солевой (б, г, е) формах ($\times 80$):
 а, б — исходное состояние до термообработки; б, г — после термообработки в воде при 200° и длительности опыта 300 час;
 д, е — то же, на воздухе

Изучение термостойкости различных зерен ионообменных смол с помощью оптической микроскопии показало, что их макроструктура зависит от следующих факторов: 1) природы, пространственного строения и жесткости каркаса матрицы; 2) природы, количества и степени диссоциации функциональных групп ионита, а также природы и заряда противоиона; 3) степени гидратации противоионов и активных групп; 4) степени спивки смолы, природы и содержания спивающего агента; 5) условий термической обработки (среда, температура, продолжительность и режим нагревания и т. п.); 6) механизма процессов, протекающих при термообработке.

На основании данных микроскопических исследований определены размеры зерен водородной и всех солевых форм катионита КУ-2 на разных стадиях опытов. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой следует, что при увеличении температуры опыта, уменьшении степени поперечной связности и радиуса гидратированных противоионов диаметр зерна во всех случаях снижается и может служить сравни-тельной мерой термостойкости ионитов в воде и на воздухе.

Определение из данной таблицы степени набухания смол не противоречит результатам макроскопических определений.

Тамбовский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию
6 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

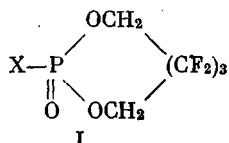
1. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, «Мир», 1968, стр. 332.
 2. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Успехи химии, 40, 2250, 1971; 42, 1650, 1973.
 3. Н. Г. Полянский, В. М. Тютюнник, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 15, 1327, 1666, 1972.
 4. В. М. Тютюнник, Коллоидн. ж., 36, 1005, 1974.

УДК 541.64 : 547.241

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРООРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОФОСФАТОВ

В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. В. Королько

Ранее [1] на примере ряда фторорганических циклических эфиров различных кислот фосфора общей формулы



было показано, что устойчивость соединений I к гидролизу в нейтральных, щелочных и кислых средах изменяется в зависимости от радикалов, связанных с атомом фосфора. Так, фторалкиленфторалкилфосфаты ($X = R_FCH_2O$) устойчивы в концентрированной серной и дымящей азотной кислотах [2], однако, как и соответствующие фосфонаты ($X = \text{алкил}$), быстро гидролизуются в щелочных и медленно — в нейтральных средах. В отличие от указанных производных, гексафторамилендиметиламинофосфат [$X = (CH_3)_2N$] не гидролизуется в 50%-ном водном растворе