

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Боговцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М.,
Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф.*

Интерес к исследованию перфторированных катионообменных мембран обусловлен их высокой химической и термической стойкостью, позволяющей использовать эти мембранны при безртутном способе производства каустической соды и хлора, а также при электролизе воды с целью получения водорода и кислорода [1–4].

Перфторированные сульфокатионитовые мембранны МФ-4СК получают щелочным омылением сульфонилфторидных групп в сополимере тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октосульфонилфторида ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$). Для выбора оптимальных режимов омыления необходимо иметь информацию об основных кинетических закономерностях этого процесса. В данной работе для нахождения кинетических параметров процесса омыления использовали метод ИК-спектроскопии, позволяющий анализировать изменение во времени относительной концентрации различных групп в полимере.

ИК-спектры мембранны и исходного полимера измеряли на спектрофотометре «Перкин – Элмер 580» в области $4000–200 \text{ см}^{-1}$. Пленки исходного полимера толщиной $7–20 \text{ мкм}$, полученные прессованием при $220–230^\circ$, опускали в термостатируемый закрытый стакан (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$) с 20%-ным раствором NaOH и после определенного времени выдержки промывали дистиллированной водой, промокали фильтровальной бумагой и снимали ИК-спектры пропускания.

ИК-спектры полупромыщленных партий мембранны МФ-4СК толщиной 250 мкм исследовали методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием приставки с элементом НПВО из КРС-5 и числом отражений, равным 25.

Изучены спектры мембранны в H^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} ионных формах полностью гидратированных образцов и высушенных в вакууме при давлении $1,3 \text{ Па}$ в течение 5–7 ч.

На рис. 1 представлены спектры пропускания исходного перфторированного полимера и полностью омыленного. Видно, что после омыления в ИК-спектре исчезают полоса поглощения 1470 см^{-1} , дублет в области 800 и полоса 610 см^{-1} . Первую полосу следует отнести к асимметричным ва-

лентным колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$ в группе $\text{F}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}} \text{--}$ [5], дублет 822 и

795 см^{-1} — к валентным, а полосу 610 см^{-1} — к деформационным колебаниям связи $\text{S}-\text{F}$ [6]. Одновременно в спектре появляются полосы поглощения в областях 1300 и 1060 см^{-1} , которые отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$ группы SO_3Na . Наиболее четко видна полоса в области 1060 см^{-1} , тогда как полоса, соответствующая асимметричным колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$, накладывается на сильные полосы поглощения связей $\text{C}-\text{F}$ и слабо различается. По изменению оптической плотности полос в области 1060 и 1470 см^{-1} от времени выдержки образцов в растворе NaOH были построены кинетические кривые омыления.

Известно, что положение полосы $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ может зависеть от ионной формы мембранны. Так, согласно работе [7], для ряда Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ положение полосы $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ в спектре мембранны типа «Нафцион» мало меняется (в пределах 1 см^{-1}), если влажность составляет $> 7\%$. При меньшей влажности наблюдали сдвиг полосы поглощения в высокочастотную

область и ее уширение. Одновременно происходило уменьшение интенсивности низкочастотной компоненты в дублетной полосе у 960 см^{-1} , отнесенной к $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [8].

Мы наблюдали аналогичные изменения в спектрах МНПВО для мембран в H^+ , Na^+ и Ca^{2+} формах, в то время как для мембран в Cs^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Mg^{2+} формах сдвиг полосы $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$ не наблюдался при вакуумировании образцов.

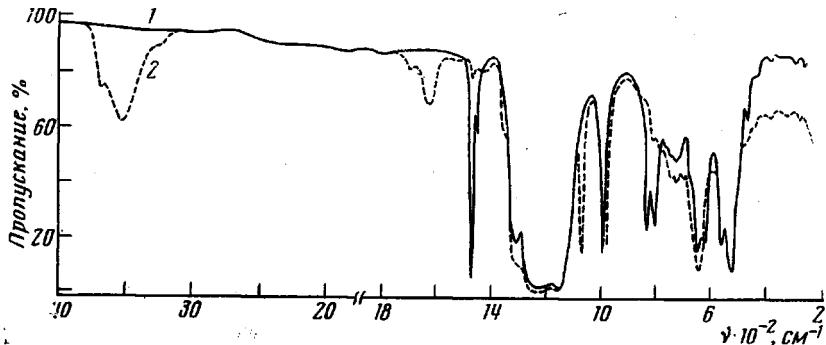


Рис. 1. ИК-спектры пропускания пленок исходного сополимера (1) и полностью омыленного и отмытого водой (2)

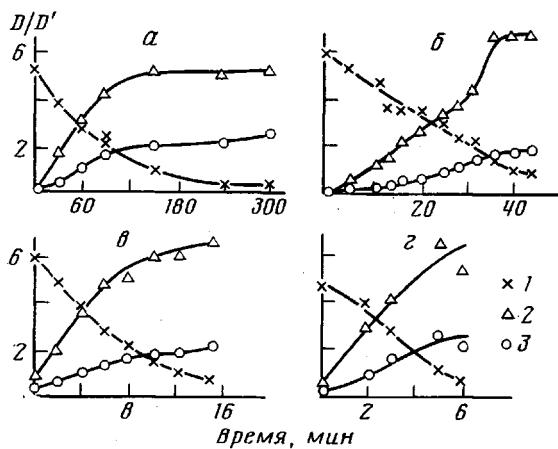


Рис. 2

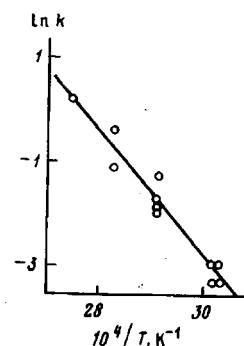


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость приведенной оптической плотности от времени омыления для полос поглощения 1470 (1), 1060 (2) и 3520 см⁻¹ (3) при температурах 57 (a), 71 (б), 81 (в) и 92° (г)

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости омыления в начальный момент времени от обратной температуры

О степени влажности готовых мембран и омыляемых пленок мы судили по интенсивности полос валентных колебаний ОН молекул воды в областях 3520 и 3670 см⁻¹, а также по интенсивности полос деформационных колебаний ОН в области 1600–1700 см⁻¹. Связь молекул воды и их состояние в перфторированных катионитовых мембранных подробно изучено в работе [9], и в данной работе мы использовали полосу с максимумом 3520 см⁻¹ для изучения кинетических закономерностей процесса омыления.

На рис. 2 показана зависимость относительной и приведенной к одной толщине пленки оптической плотности для полос 1470, 1060 и 3520 см⁻¹ от времени выдержки исходных пленок в растворе NaOH при 58, 71, 81,

92°. Поскольку оптическая плотность при прочих равных условиях (изменения от времени проводили на одной и той же пленке) пропорциональна концентрации соответствующих данной частоте связей согласно закону Ламберта-Беера, то тангенс угла наклона соответствующих временных зависимостей в начальный момент времени пропорционален константе скорости процесса омыления. Поэтому из измерения температурных зависимостей скорости изменения оптической плотности полос 1470 и 1060 см⁻¹ при малых временах можно найти энергию активации процесса омыления, которая, как следует из анализа представленных на рис. 3 данных, равна 100 кДж/моль.

Предварительные исследования, проведенные нами, показали, что в процессе омыления возникает оптическая граница, ясно видимая в микроскоп и движущаяся в глубь от поверхности пленки. При этом концентрация образующихся сульфогрупп на единицу омыленного объема не зависит от координаты оптической границы. Из литературных данных известно [10], что энергия активации диффузии электролитов в перфторированные полимеры, например фторопласт-4, не превышает 50 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что процесс омыления раствором NaOH происходит на границе между омыленным и неомыленным (гидрофобным) полимером, и лимитирующей стадией будет химическая реакция гидролиза групп $-\text{SO}_2\text{F}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas V. H. In: Proc. Oronzio de Nora Symp. Chlorine Technol. Milano: 1979, p. 167.
2. Ромашин О. П., Рябов Э. Ф., Кубасов В. Л. Химич. пром-сть, 1978, № 10, с. 44.
3. Паншин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И., Манечкина О. Н. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 7.
4. Грицаева Г. А., Шулепова Н. Я., Новиков Г. И., Бутылин Б. А., Дрейман И. А., Паншин Ю. А., Третьяк А. Н. Пласт. массы, 1980, № 6, с. 26.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 240 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 161 с.
7. Nauritz K. A., Lowry S. R. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 336.
8. Heitner-Wirgnin C. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 371.
9. Falk M. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 10, p. 1495.
10. Иорданский А. Л., Штерензон А. Л., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 8, с. 1460.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10.XII.1980

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ганчева Т.С., Маринова А.Т.

Авторы работ [1–5] отмечали, что при введении небольших количеств пластификаторов в ПВХ происходило экстремальное изменение некоторых физико-механических свойств (изменение прочности на растяжение и твердость, относительного удлинения при растяжении, ударной прочности и изменение температуры стеклования). Для объяснения наблюдаемых эффектов до сих пор не существует единого мнения [6]. Высказанные предположения не всегда соответствуют современным представлениям о структуре полимеров [7–11]. В большей части исследований не учитывали пластифицирующего эффекта введенных в полимер различ-