

УДК 541.64:547 (553.1+233)

МОДИФИКАЦИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН АМИНАМИ

*Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М.,
Тимашев С. Ф., Базов В. И., Тимофеев С. В.*

Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие аминов с неомыленными перфторированными мембранами. Изучена кинетика аминирования этих полимеров этилендиамином и диэтилентриамином. Рассмотрены процессы, происходящие в аминированных слоях мембран при термической обработке.

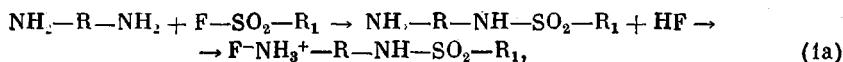
С целью повышения избирательности (выхода по току) перфторированных сульфокатионитовых мембран в процессе электролитического получения щелочи из поваренной соли поверхность их аминируется со стороны католита (при обработке аминами на глубину до 10 мкм) с последующей термической обработкой [1–3]. Предполагается [1–4], что при термообработке происходит образование поперечных связей за счет непрореагировавших аминогрупп, приводящее к уменьшению влагосодержания модифицированного слоя.

В настоящей работе проведено исследование механизма процессов, происходящих в перфторированном неомыленном полимере, исходном для сульфокатионитовых мембран МФ-4СК, при аминировании и термической обработке, рассмотрена кинетика образования и характер возможных поперечных связей в аминированном слое перфторированных мембран.

Взаимодействие пленок неомыленного полимера (толщину образцов варьировали от 10 до 25 мкм) с аминами (моноаминами – аллиламином и *n*-бутиламином, этилендиамином (ЭДА) и диэтилентриамином (ДЭТА)) исследовали методом ИК-спектроскопии в зависимости от времени обработки и условий последующей термообработки (температуры и времени проведения процесса).

ИК-спектры образцов измеряли на спектрофотометре «Перкин – Эльмер» (модель 580). При проведении кинетических опытов в случае ЭДА и ДЭТА пленку неомыленного полимера последовательно помещали в концентрированный раствор амина 98,5% (на 1–2 мин для ЭДА, на 1 ч в случае ДЭТА), тщательно отмывали дистиллированной водой от необменно сорбированных аминов, просушивали фильтровальной бумагой, а затем записывали спектры обработанных таким образом пленок. Последующую термическую обработку проводили при 100–200° в течение 14–240 мин.

Как видно из рис. 1, полоса поглощения 1470 см^{–1}, характерная для колебаний ν_{as} S=O в сульфофтормидной группе, при аминировании исчезает практически полностью. Одновременно появляется полоса 1380 см^{–1}, характерная для ν_{as} S=O в сульфонамидной группе, а также полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связи N–H сульфонамидной группы (3160, 1520 см^{–1}) и фиксированных ионов NH₃⁺ (бесструктурная полоса в области 2300–2800 см^{–1} и δ_{as} и δ , при 1620 и 1520 см^{–1}) [5]. Аналогичные изменения обнаружены в ИК-спектрах пленки, обработанной ДЭТА. Все это позволяет предположить, что аминирование с использованием три- и диаминов связано с превращениями двух аминогрупп, одна из которых замещает фтор в сульфофтормидной группе, другая участвует во вторичном процессе образования фиксированных ионов NH₃⁺.



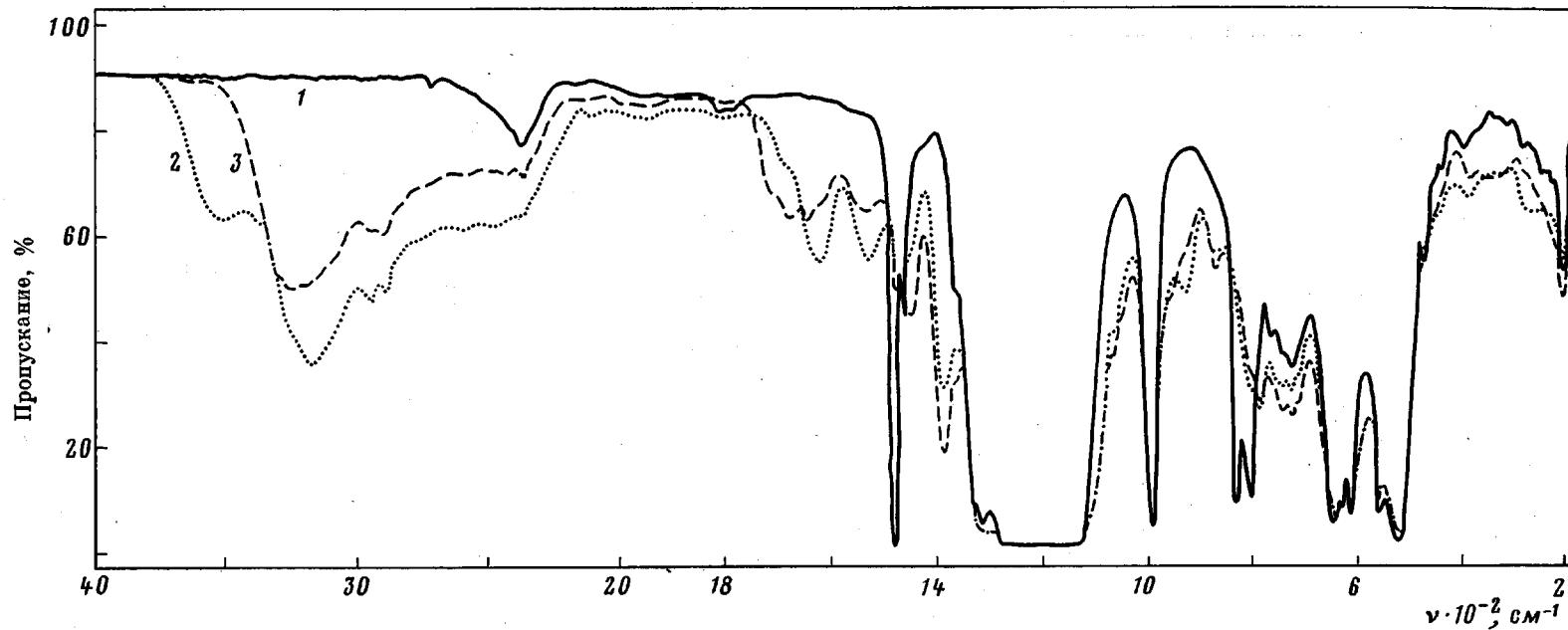


Рис. 1. ИК-спектры перфторированной пленки, исходной для мембранны МФ-4СК, толщиной 25 мкм до (1) и после аминирования ЭДА в течение 30 мин (2), а также пленки термообработанной в течение 3 ч при 170° (3)

где $R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; R_1 — перфторированная матрица мембранны.

На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности для полос 1470 см^{-1} и одной из полос дублета $825-795 \text{ см}^{-1}$, характерного для валентных колебаний S-F от времени реакций аминирования с использованием ЭДА и ДЭТА. Константа скорости аминирования ЭДА (в предположении, что эта реакция первого порядка) $k_{\text{ЭДА}} = (1,65 \pm 0,20) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в то время как соответствующая константа $k_{\text{ДЭТА}}$ меньше, чем $k_{\text{ЭДА}}$ на два порядка: $k_{\text{ДЭТА}} = (4,77 \pm 0,17) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для состава 98% ДЭТА + 2% H_2O и $k_{\text{ДЭТА}} = (5,21 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для 88% ДЭТА + 12% H_2O . Следует отметить,

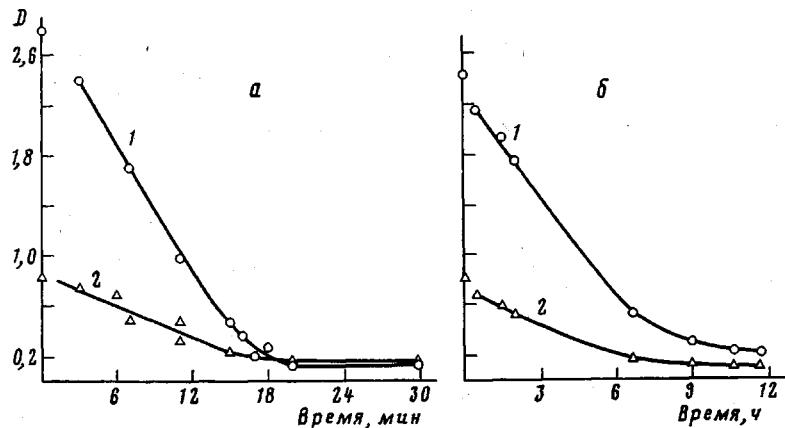
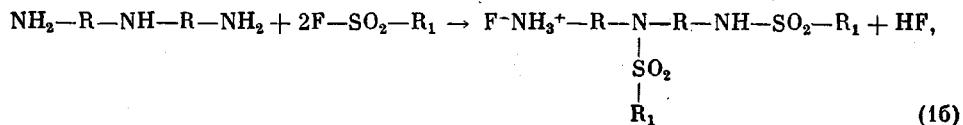


Рис. 2. Зависимости оптических плотностей полос поглощения 1470 (1) и 795 см^{-1} (2) от времени аминирования перфторированных пленок толщиной $25 \mu\text{м}$ с помощью ЭДА (а) и ДЭТА (б)

что при аминировании ДЭТА возможно также протекание реакции



где $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, с образованием поперечных связей в структуре полимера. При этом одна из двух аминогрупп, участвующих в реакции (16), может быть вторичной, так как характеризуется [6] более высокой основностью, а следовательно, и более высокой реакционной способностью. Из-за появления поперечно спицованной структуры коэффициент диффузии молекул ДЭТА по мере протекания реакции аминирования уменьшается, что, по-видимому, приводит к снижению эффективной константы скорости $k_{\text{ДЭТА}}$.

Получающаяся по реакции (16) группа $\begin{array}{c} \text{N}-\text{SO}_2- \\ | \\ -\text{R} \end{array}$ не является ионогенной, что снижает набухаемость полимера и, следовательно, затрудняет диффузию молекул амина при аминировании.

Следует отметить, что константа скорости аминирования мембранны ДЭТА сравнима по величине с константой скорости омыления исходного полимера [7]. Поэтому при обработке полимера ДЭТА происходит побочная реакция — замещение фтора в сульфофторидной группе на гидроксил с образованием сульфокислотной группировки (в ИК-спектре аминированной пленки появляется полоса поглощения 1053 см^{-1} , характерная для колебаний $\nu_s \text{ S=O}$ сульфокислотной группы мембранны в H^+ форме) [8]. При аминировании ЭДА эта полоса также наблюдается, но она имеет существенно меньшую интенсивность. В случае взаимодействия полимерной пленки с моноаминами (аллиламином, n -бутиламином) в ИК-спектрах аминированных пленок отсутствуют полосы, характерные для заряженных фиксированных ионов, так как аминирование про-

текает лишь с образованием сульфонамидной и сульфокислотной групп.

Аминированные пленки при нагревании ведут себя по-разному в зависимости от используемого амина (моно-, ди- или триамина). В ИК-спектрах мембран, обработанныхmonoаминалами и термообработанных при 170° в течение 3 ч, изменения не обнаружены, за исключением исчезновения небольшой полосы 3500 см⁻¹ (валентные колебания OH в молекуле H₂O), что указывает на уменьшение влагодержания. В то же время при аналогичной обработке пленок, аминированных ЭДА и ДЭТА, в ИК-спектрах появляются значительные изменения: уменьшаются как полоса поглощения 3160 см⁻¹, так и полоса в области 2300–2800 см⁻¹. Одновременно возрастает интенсивность полосы в области 3300 см⁻¹, характеризующей валентные колебания связи N–H неассоциированной сульфонамидной групп-

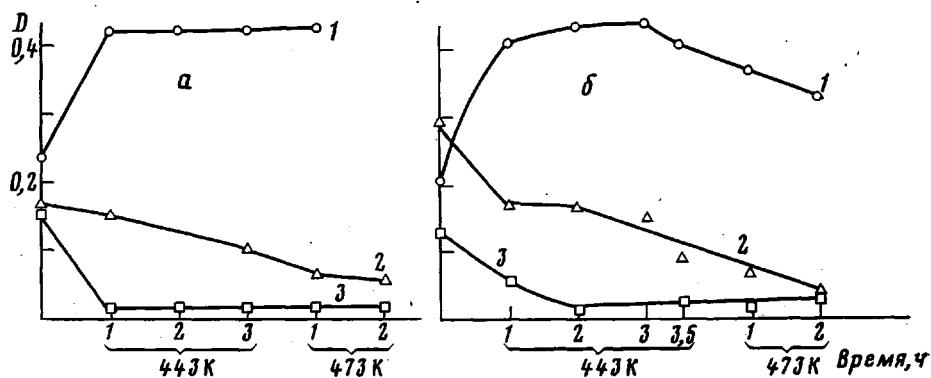
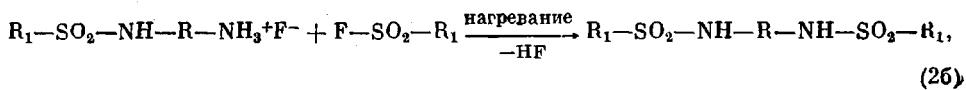
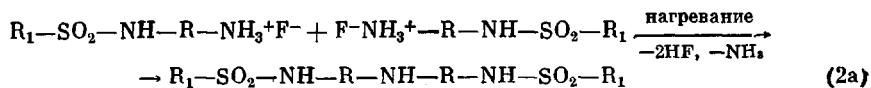


Рис. 3. Зависимости оптических плотностей D_{1380} (1), D_{2500} (2) и D_{3500} (3) пленок, аминированных ЭДА (а) и ДЭТА (б), от температуры и продолжительности термообработки

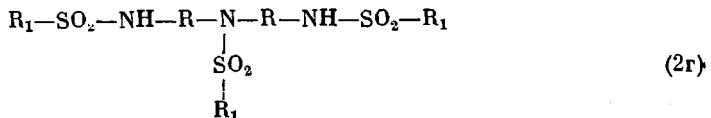
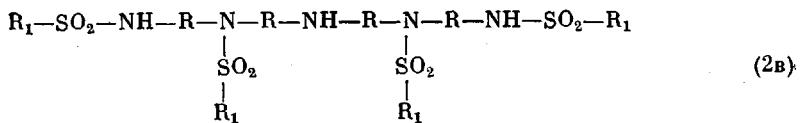
пы, а также увеличивается интенсивность полосы 1380 см⁻¹. Результаты измерения оптических плотностей полос поглощения 1380, 2500 и 3500 см⁻¹ в ИК-спектрах пленок, аминированных ЭДА и ДЭТА и термообработанных при 170 и 200°, приведены на рис. 3. Видно, что в случае нагревания при 170° в течение 1 ч основные изменения происходят в области поглощения сульфонамидной группы (1380 см⁻¹) и ассоциированных молекул воды (3500 см⁻¹). За два последующих часа термообработки при той же температуре уменьшается только интенсивность поглощения при 2500 см⁻¹, связанного с колебаниями заряженных фиксированных ионов. Для пленок, обработанных ДЭТА, изменения поглощения при 2500 см⁻¹ наблюдаются и в начале температурной обработки.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают предполагаемые в работах [1, 4] механизмы образования поперечных спивков в полимерных пленках при термообработке за счет свободных аминогрупп [4] по реакции (2a); в процессе образования поперечных связей, возможно, участвует также незначительная часть незамещенных при аминировании сульфофторидных групп [1]



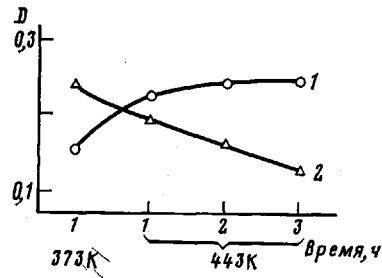
где R = –CH₂–CH₂–, –CH₂–CH₂–NH–CH₂–CH₂–.

Если аминирование ДЭТА происходит по реакции (1б), то термообработка может привести к получению следующих структур:



О возможности реакции (2б) свидетельствуют данные по термообработке неполностью аминированной пленки (рис. 4), из которого видно, что появление сульфонамидных групп и исчезновение сульфогрупп при термообработке происходит одновременно.

Рис. 4. Зависимости оптических плотностей полос поглощения 1380 см^{-1} (1) и 1470 см^{-1} (2) для пленки, частично аминированной ЭДА, от времени термообработки при 100 и 170°



Значительное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1380 см^{-1} в течение первого часа нагревания при 170° , по-видимому, связано и с удалением молекул воды, гидратирующих сульфогруппы [9]. Полоса $\nu S=O$ гидратированной сульфонамидной группы нами не обнаружена (она находится в более низкочастотной области и перекрывается интенсивным поглощением фторуглеродных цепей полимера). При термообработке ассоциаты сульфонамидных групп с водой разрушаются и, следовательно, интенсивность полосы 1380 см^{-1} , относящаяся к $\nu S=O$ колебаниям в неассоциированной сульфонамидной группе, возрастает.

Реакции (2а) и (2б) являются основными реакциями образования поперечных сшивок в структуре полимера при термообработке. В пленках, аминированных ДЭТА, эта реакция эффективно протекает уже в течение первого часа нагревания при 170° (рис. 3, б). По-видимому, обусловлено это тем, что количество фиксированных заряженных ионов $-NH_3^+$ и $-NH_2^+$ на пленках, аминированных ДЭТА, больше, чем в случае использования ЭДА, поскольку при участии вторичных аминогрупп в случае аминирования ДЭТА в силу их большей реакционной способности вероятность образования фиксированных заряженных ионов больше. Большой размер молекул ДЭТА также способствует образованию поперечных мостиков (уравнения (2а) и (2в)) при термообработке.

В настоящей работе была сделана попытка оценить соотношение рассмотренных реакций при аминировании с использованием ЭДА и ДЭТА и при термообработке в течение 2 ч. В таблице приведены данные по относительному содержанию сульфонамидных и этиленовых групп, рассчитанных из структур по реакциям (1а), (1б), (2а) – (2г) и результаты измерения относительной оптической плотности полос поглощения 1380 и 2940 см^{-1} , ($\nu_{as} C-H$ в группе $-CH_2-$).

Поскольку полоса 2940 см⁻¹ сильно перекрывает полосой поглощения в области (3160–3300) см⁻¹, характерной для валентных колебаний связей N–H сульфонамидной группы, оптическую плотность ее D_{2940} определяли по спектрам мембран, омыленных 6 н. раствором NaOH, когда полосы поглощения (3160–3300) см⁻¹ на спектрах отсутствовали.

Оптическую плотность полосы 1380 см⁻¹ аминированной пленки измеряли после обработки ее щелочью, тщательной отмычки водой и высушивания при 50°. Это приводило к разрушению ассоциатов сульфонамидных групп и позволяло правильно оценивать измеряемую величину оптической плотности полосы D_{1380} .

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что сделанное нами предположение о возможности реакции аминирования ДЭТА по типу (1б) подтверждается, так как отношение $D_{1380}/D_{2940}=0,8$ превосходит значение 0,5, соответствующее реакции (1а). Кроме того, сравнительно небольшое увеличение относительного содержания сульфонамидных групп после термообработки в случае ДЭТА (от 0,8 до 0,97) связано с тем, что основными реакциями при термообработке являются (2а) и (2в). Реакции (2б) и (2г) приводили бы к отношению $D_{1380}/D_{2940}>1$.

Результаты исследования показали, что образование поперечных связей в структуре мембран по реакциям (2а), (2б) и (2в) эффективно происходит при термообработке в течение 3 ч при 170°. Нагревание аминированных мембран от 100° до 160° не приводит к образованию попереч-

Относительное содержание сульфонамидных и этиленовых групп в мембранах после аминирования и термообработки

Тип реакции	[NSO ₂] : [CH ₂]			
	вычислено		измерено *	
	ЭДА	ДЭТА	ЭДА	ДЭТА
Аминирование по реакции (1а)	1	0,5	1	0,8
Аминирование по реакции (1б)	—	1	—	—
Термообработка по реакциям (2а) – (2в)	2	0,5–1	—	—
Термообработка по реакциям (2б) и (2г)	1	1–1,5	1,3	0,97

* Относительная оптическая плотность D_{1380}/D_{2940} (пропорциональная по закону Ламберта – Бера относительному содержанию сульфонамидных и этиленовых групп) мембранны, аминированной ЭДА, принята за единицу.

ных мостиков в структуре полимеров по реакциям (2а) и (2в). При более высокой температуре (200°) наблюдаются процессы, связанные с деструкцией полимера. (Интенсивность полосы 1380 см⁻¹, соответствующей ионогенным сульфонамидным группам, уменьшается при нагревании в течение 3,5 ч при 170° и при 200° (рис. 3)).

Таким образом, термообработка мембран, аминированных ЭДА и ДЭТА, в течение 3 ч при 170° приводит к образованию поперечных спицков в их структуре, а следовательно, и к уменьшению влагосодержания в аминированном слое мембранны [10]. Следует еще раз подчеркнуть, что необходимым условием появления поперечных спицковых звеньев в модифицированном слое является обработка исходных перфторированных пленок ди- или полииаминалами. При использовании аллиламина, имеющего винильную группировку, образования поперечных спицков в результате раскрытия двойных связей при термообработке не происходит, хотя такой процесс, казалось бы, является вполне вероятным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 1455070 (Великобритания).
2. Пат. 2030152 (Великобритания).
3. Burkhard S. F., Maloney D. E. Pat. 4168216 (USA). – Опубл. в РЖХим, 1980, № 9, Т499П.
4. Covitch M. J., Lowry S. R., Gray C. L., Blackford B. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 120.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 196.
6. Корженевская Н. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1979.
7. Богоццева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф. Высокомолек. соед., 1982, т. 24, № 4, с. 262.
8. Heitner-Wirquin C. Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 371.
9. Пундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
10. Тимашев С. Ф., Гладких С. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 3, с. 656.

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

Поступила в редакцию
23.IX.1982

MODIFICATION OF PERFLUORINATED SULFO-CATIONITE MEMBRANES WITH AMINES

*Gladkikh S. N., Shifrina R. R., Popkov Yu. M.,
Timashev S. F., Bazov V. P., Timofeev S. V.*

Summary

Interaction of amines with unsaponified perfluorinated membranes was investigated by IR-spectroscopy. Amination kinetics of these polymers by ethylenediamine and diethylenetriamine were examined. The processes, occurring in aminated layers of the membranes on thermal treatment are discussed.