

УДК 541.64:542.924

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНИТА ФИБАН К-1 НА ВОЗДУХЕ

© 2000 г. Л. С. Кравчук, Г. Н. Лысенко, С. Е. Богушевич, А. А. Шункевич

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 17.03.1999 г.
Принята в печать 10.07.2000 г.

С помощью ДТА, ИК- и ЭПР-спектроскопии, рентгенофазового и атомно-абсорбционного методов анализа изучена термодеструкция содержащего и не содержащего медь волокнистого кационита Фибан К-1. Показано существенное влияние ионов Cu^{2+} на процессы, протекающие при нагревании образцов на воздухе в интервале 315–340°C. Найдено также, что состояние меди и концентрация ее парамагнитных ионов по мере роста температуры прогревания образцов меняется.

Композиционные материалы, содержащие ультрадисперсные частицы металлов в полимерной матрице, сочетают в себе ряд положительных свойств полимеров (в частности, их механические свойства) с высокими электропроводностью и теплопроводностью, магнитными и катализитическими свойствами, характерными для металлов, их оксидов и других металлоорганических соединений [1].

Присутствие металла или его оксида в полимерной матрице может оказывать существенное влияние на термодеструкцию последней и соответственно на состав образующихся продуктов. При этом немаловажную роль может играть и природа металла.

Целью настоящей работы является, с одной стороны, изучение влияния меди, введенной в волокнистый ионит методом ионного обмена, на термодеструкцию полимерной матрицы, и с другой – влияние продуктов термодеструкции на состояние самой меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ионита использовали волокнистый сульфокационит Фибан К-1 в водородной форме с СОЕ по 0.5 н. NaCl 4.07 и 3.27. Волокно Фибан К-1 получали в результате двухстадийного процесса [2]. На первой стадии к ПП-волокну прививали мономерную смесь, состоящую из 98% стирола и 2% дивинилбензола. Привитую сополимеризацию инициировали γ -лучами при помощи изотопа ^{60}Co . На второй стадии привитые волокна, содер-

жащие 0.54 и 0.74 мас. долей сополимера стирола и дивинилбензола, после их набухания в дихлорэтане сульфировали концентрированной серной кислотой при 80–85°C в течение 3.5 ч. Перед использованием кационит кондиционировали последовательной обработкой водными растворами (1 н.) NaCl и HCl, промывали после каждой обработки дистиллированной водой. Окончательную отмытку после обработки соляной кислотой вели до отсутствия ионов хлора и сушили на воздухе 12 ч.

Медьсодержащие формы Фибан К-1 получали обработкой расчетными количествами раствора $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ с pH 4. После одноминутного контакта волокна с раствором хлорида меди pH раствора становился равным единице. Извлеченное из раствора дигидрат хлорида меди волокно отмывали от ионов хлора до его отсутствия в промывных водах (по $AgNO_3$).

Изучали образцы, содержащие (по расчету) 0.5, 5.0, 7.5 и 10 мас. % меди. Использовали следующие физико-химические методы: ДТА, ИК- и ЭПР-спектроскопию, рентгенофазовый и атомно-абсорбционный методы анализа.

Термический анализ выполняли на дериватографе “Паулик–Паулик–Эрдэй” в интервале 20–500°C на воздухе. ИК-спектрометрический анализ проводили на ИК-фурье спектрофотометре “Protege 460” фирмы “Nicolet”. Образцы навеской 2 мг прессовали в таблетки с KBr. ЭПР-спектроскопические исследования осуществляли на малогабаритном спектрометре с чувствительностью 10^{10} спин $^{-1}$. Компьютерное обеспечение позволяло работать в

режиме многократного сканирования. В качестве внешнего стандарта использовали Mn^{2+} в структуре MnO . Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с медным антикатодом. Определение меди в растворе проводили на атомно-абсорбционном приборе "Spectr AA-200".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дериватографические данные для исходного катионита (кривая 1) и катионита, содержащего 10 мас. % меди (кривая 2). Как видно, присутствие меди в полимере существенно осложняет процесс термодеструкции катионита – в области 325–328°C появляется эндо-эффект, причем скорость потери массы в этом температурном интервале явно уменьшается (кривая 4). Указанный эндо-эффект наблюдается при термодеструкции всех медьсодержащих образцов, причем его интенсивность пропорциональна содержанию меди в образцах. Одной из причин появления эндо-эффекта при термодеструкции медьсодержащих образцов может быть взаимодействие меди с продуктами распада катионита. При этом должно меняться и состояние меди.

Исходя из данных ДТА, был выбран следующий порядок дальнейшего исследования образцов. Образцы, помещенные в стаканчик для ДТ-анализа, нагревали в дериватографе до 315, 325 и 340°C соответственно, выдерживали по 5 мин при каждой из указанных температур и отключали нагревание. Таким образом получали образцы содержащего и не содержащего медь катионита, соответствующие их состоянию в двух максимумах и одном минимуме на кривой тепловыделения.

В ИК-спектре исходного катионита некоторые изменения в области валентных и деформационных колебаний метильных и метиленовых групп, связанные с деструкцией углеводородного каркаса, отмечаются уже при 315°C, а плечо в интервале 1710–1650 cm^{-1} превращается в отдельную полосу. Эти изменения свидетельствуют о разрыве полимерной матрицы по цепи $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ и об образовании новых группировок с последующим окислением концевых групп $-\text{CH}_2$ до C=O . При этой же температуре происходит перестройка в сульфогруппе катионита (рис. 2а). В ИК-спект-

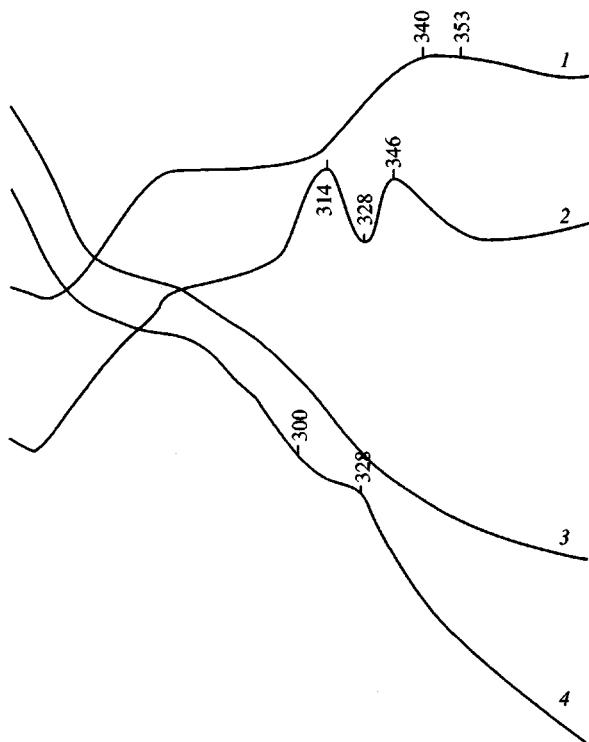


Рис. 1. Кривые ДТА (1, 2) и ТГА (3, 4) волокнистого катионита Фибан К-1 до введения меди путем ионного обмена (1, 3) и после ее введения (2, 4). Содержание меди 10 мас. %.

ре вместо полос поглощения при 1206, 1160 и 1125 cm^{-1} , связанных с колебанием ν_{as} групп SO_3 [3], появляются новые полосы с максимумом при 1148 и 1060 cm^{-1} , принадлежащие группировкам типа сульфонов [4]. Повышение температуры до 340°C лишь более четко выявляет приведенные выше изменения.

В спектрах образцов медьсодержащего катионита (рис. 2б) изменения, связанные с деструкцией углеводородного каркаса, более существенны, чем для исходного. После термообработки образца при 315°C самой интенсивной полосой в области 1200–1000 cm^{-1} является максимум при 1112 cm^{-1} (спектры 2–4), положение которого указывает на появление групп SO_4^{2-} [4–6]. Полосы 1148 и 1060 cm^{-1} , характеризующие сульфонные группировки в Н-катионите, проявляются в данном случае лишь как слабые плечи. Наблюдаются плечо при $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ на полосе 1700–1550 cm^{-1} . Указанные изменения в ИК-спектре могут быть обусловлены появлением в системе сульфатов меди и образованием сопряженных ароматических

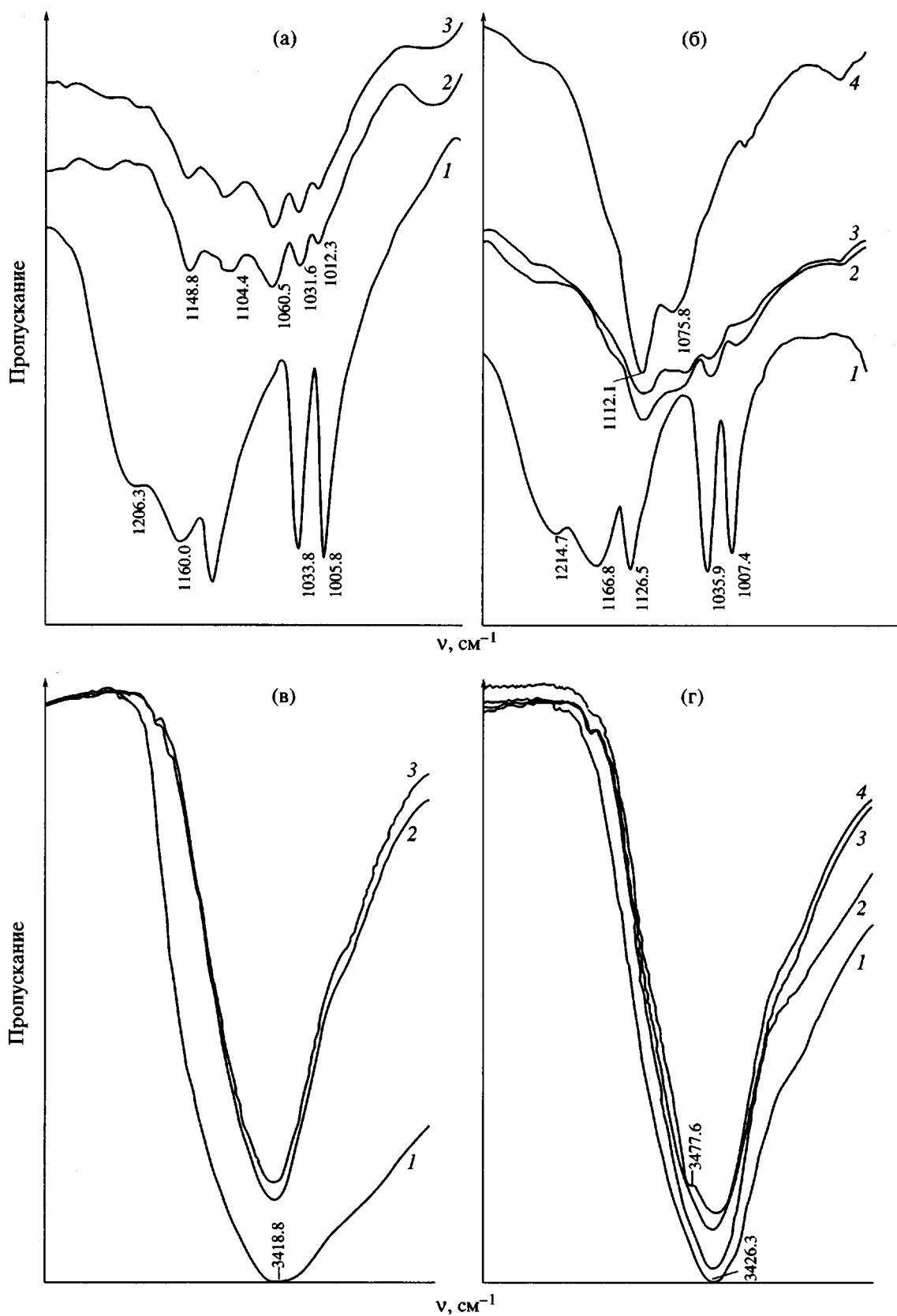


Рис. 2. ИК-спектры исходного (а, в) и Си-cationита (б, г) в области колебаний сульфогрупп (а, б) и в области валентных колебаний гидратной воды (в, г). 1 – исходные образцы, 2–4 – образцы, подвергнутые термообработке при 315 (2), 325 (3) и 340°C (4).

кольцо (плечо $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$, которое с ростом температуры прогревания медьсодержащего катионита становится все более четко выраженным). Аналогичные превращения в структурной ячейке ионита наблюдали авторы работы [7] при ИК-спектроптическом исследовании термоокислительной деструкции гранулированного катионита КУ-2. Однако, в отличие от волокнистого медьсодержащего катионита, образование сульфатов в гранулированном образце происходит при более высокой температуре (385°C). С повышением температуры до 340°C появляется полоса 614 см^{-1} , усиливается поглощение в области $1200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, что еще раз подтверждает образование в системе сульфатов металла.

При введении меди в сульфокатионит полоса групп OH валентных колебаний гидратной воды в H-катионите смещается с 3418 см^{-1} (рис. 2в) до 3426 см^{-1} и появляется плечо при 3270 см^{-1} (рис. 2г). Причиной наблюдавшихся изменений может служить ослабление водородной связи между молекулами воды за счет увеличения числа присоединившихся к каждому катиону молекул H_2O . Действительно, согласно работе [3], ион меди образует сильные связи с четырьмя молекулами воды, расположенными в виде квадрата, и две более слабые связи с молекулами H_2O по обе стороны квадрата. Более высокое содержание воды в медьсодержащих образцах по сравнению с H-катионитом приводит к присоединению ассоциации катионом меди еще двух молекул H_2O , расположенных в направлении к аниону $-\text{SO}_3^-$. Отсюда следует, что ион Cu^{2+} в сульфокатионите находится, по-видимому, в октаэдрической конфигурации.

Прогревание на воздухе при 315°C ведет к значительному уменьшению интегральной интенсивности и полуширине полосы валентных колебаний H_2O обоих образцов, что указывает на понижение содержания воды как для H-, так и Cu-катионитов. Однако в случае Cu-катионита такое понижение наблюдается в меньшей степени. При этой же температуре в ИК-спектре Cu-катионита появляется полоса 877 см^{-1} , относящаяся, согласно работе [4], к координационно связанным молекулам воды. Повышение температуры прогревания до 340°C практически не меняет содержания воды в исследуемых образцах. Однако в ИК-спектре Cu-катионита наблюдаются некоторые изменения: уменьшается полуширина полосы валентных колебаний H_2O , появляется полоса с максимумом при 3477 см^{-1} , увеличивается интенсивность полосы 877 см^{-1} .

Как следует из работы [3], поглощение в интервале $3700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ полиэлектролитов в виде широкой полосы свидетельствует о наличии в системе ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. При этом область $3420\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ характерна для комплексов H_2O , связанных друг с другом водородной связью по типу вода–вода, область выше 3420 см^{-1} – вода–анион и ниже 3300 см^{-1} – вода–катион. Поскольку полоса группы SO_4^{2-} (1112 см^{-1}) появляется в спектре медьсодержащих образцов уже при 315°C и интенсивность ее после прогревания при 325°C слегка уменьшается, а после прогревания при 340°C значительно увеличивается, логично отнести полосу с максимумом при 3477 см^{-1} к комплексам H_2O , связанным водородной связью с группами SO_4^{2-} . Это с одной стороны. С другой – в системе Cu-сульфокатионит при этой же температуре образуются комплексы координационно-связанной воды, что соответствует полосе в ИК-спектре при 877 см^{-1} .

Спектр ЭПР исходного, непрогретого Cu-катионита, представляет собой широкий анизотропный сигнал ($\Delta H \sim 130 \text{ Гс}$) с g -фактором около 2.17 (рис. 3). В соответствии с литературными данными [8, 9] такой вид спектра может быть обусловлен подвижностью ионов меди с разупорядоченной октаэдрической конфигурацией, а именно $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Нагревание Cu-катионита в диапазоне экзо-(315°C)-эндо-(325°C)-экзо-эффектов (340°C) реакции термодеструкции приводит к существенному изменению сигнала ЭПР для ионов меди. Как видно из рис. 3 (спектры 2 и 3), он еще более уширяется и становится аксиально анизотропным с компонентой g -фактора 2.07. Поскольку СТС является неразрешенной, компонента $g = 2.25$ определена только приблизительно.

Из рис. 3 (спектры 2 и 3) следует, что нагревание Cu-катионита приводит не только к изменению формы сигнала ЭПР для ионов Cu^{2+} , но и к появлению другого сигнала. Последний отличается значительной интенсивностью и характеризуется узкой симметричной формой линии с шириной $\Delta H \sim 5.8 \text{ Гс}$ и g -фактором 2.004. Этот сигнал очень устойчив и сохраняется как при повышении температуры нагревания образца, так и при обработке последнего водой (100°C). В соответствии с литературными данными [10–14] его можно отнести к парамагнитным центрам (ПМЦ) сопряженных ароматических колец, возникающих в результате термолиза катионита.

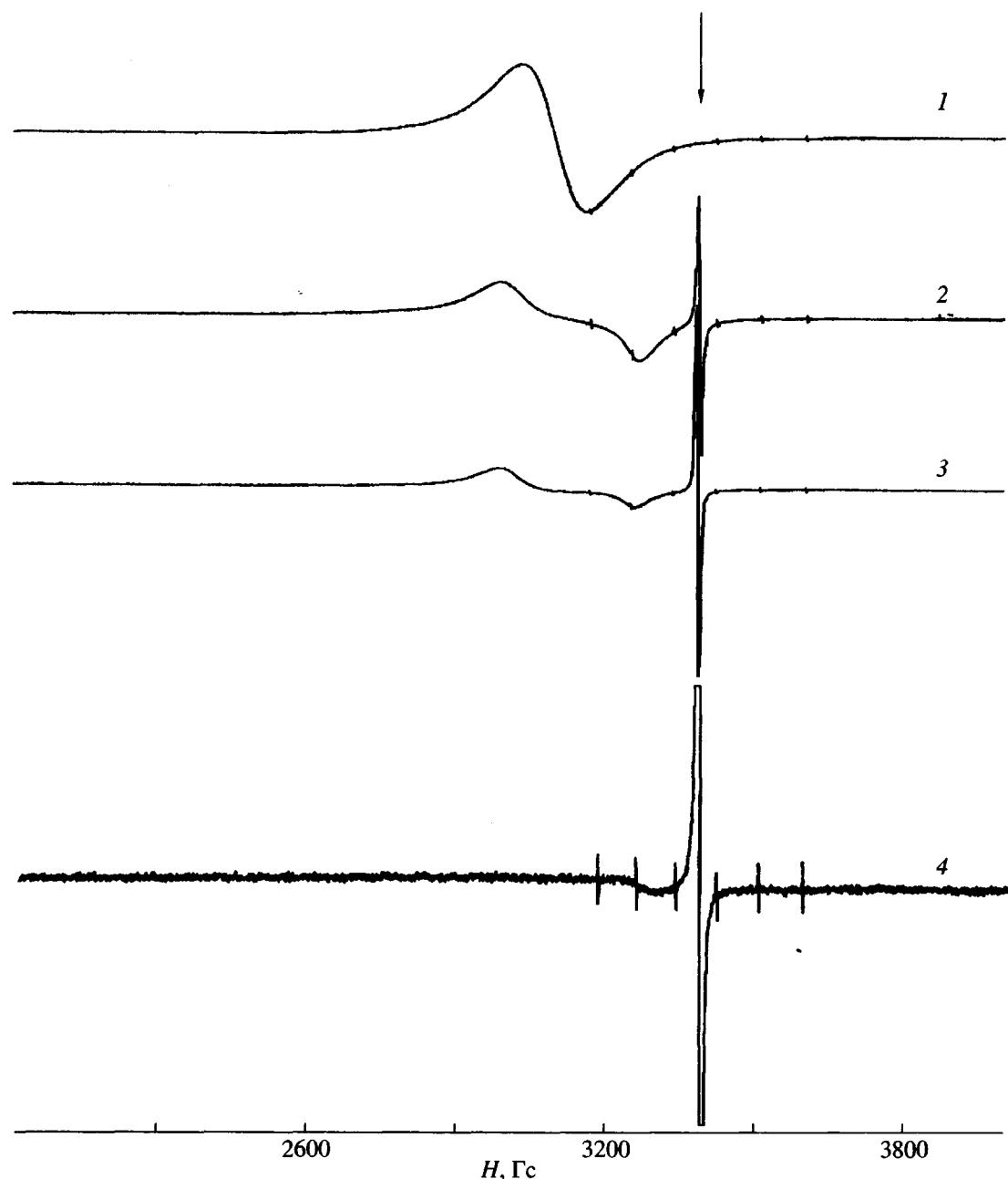


Рис. 3. Спектры ЭПР Cu-кационита (10 мас. %) Фибан К-1: 1 – исходный образец, 2–4 – образцы, подвергнутые термообработке при 315 (2), 325 (3) и 340°C (4). Образец 4 после прогревания кипятили в воде.

Рентгенофазовый анализ исходного медьсодержащего образца показал, что он аморфен. Фазовые же составы образцов после их термообработки при 315, 325 и 340°C различаются. Остаток после обработки образца при 325°C содержит металлическую медь и закись меди. В остатке образца после его прогревания при 315°C в основном содержатся сульфаты меди, возможно, есть небольшая примесь металлической меди. После

обработки образца при 340°C фазовый состав более сложный, в основном это сульфаты меди различного состава и закись меди.

Поскольку часть зарегистрированных методом рентгенофазового анализа рефлексов в образцах, прогретых при 315 и 340°C, отнесена к сульфатам, можно полагать, что при кипячении этих образцов в дистиллированной воде часть сульфатов перейдет в раствор. Действительно, в

экстрактах методом атомно-абсорбционного анализа была найдена медь в количестве 1.25 (315°C) и 2.35% (340°C) от ее количества в исходных образцах. В твердом остатке после экстрагирования растворимых соединений меди (315°C) методом ЭПР зарегистрирован только узкий сигнал, относящийся к ПМЦ в системе сопряженных ароматических колец (рис. 3, спектр 4). Методом рентгенофазового анализа в этом же образце зарегистрированы рефлексы, отнесенные к Cu и Cu₂O; три рефлекса идентифицировать не удалось.

Данные ЭПР-спектроскопии показали, что при понижении температуры до -196°C изменения формы линии сигнала для исходного медьсодержащего образца ионита не происходит. Она остается широкой и симметричной. Следовательно, наряду с предположением о возможности нахождения Cu²⁺ в разупорядочной октаэдрической конфигурации нужно также предположить возможность образования кластеров. Во время термодеструкции катионита, как уже было отмечено, происходят изменения формы линии сигнала для ионов Cu²⁺: из уширенного он превращается в аксиально-анизотропный (рис. 3, спектры 1-3). По-видимому, причиной этого является как частичное разрушение кластеров, так и изменения в координационной сфере Cu²⁺, обусловленные перестройкой сульфогрупп до сульфат-анионов и окружения ими ионов меди. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 2б), свидетельствующие о появлении в прогретом образце интенсивных полос при 1112 и 614 cm⁻¹ (последняя полоса на рисунке не приведена), связанных с образованием сульфата, а также четко выраженной полосы 877 cm⁻¹, вызванной образованием координационно связанных молекул воды. В то же время анализ ИК-спектров не дает пока однозначного ответа на вопрос, может ли в исходном Cu-содержащем катионите ион меди находиться в состоянии Cu(H₂O)₆²⁺? Что касается наблюдаемой для иона Cu²⁺ неразрешенности СТС в спектре ЭПР, то она, вероятно, связана с сохранением диполь-дипольного и обменного взаимодействий между катионами.

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности сигналов ЭПР для Cu²⁺ и ПМЦ в сопряженной ароматической системе от температуры прогревания образцов. Как видно, максимальное содержание ионов Cu²⁺ отмечено (кривая 1) в области первого экзо-эффекта (315°C). При прогревании образца до более высоких температур количество парамагнитных ионов меди резко падает, и при

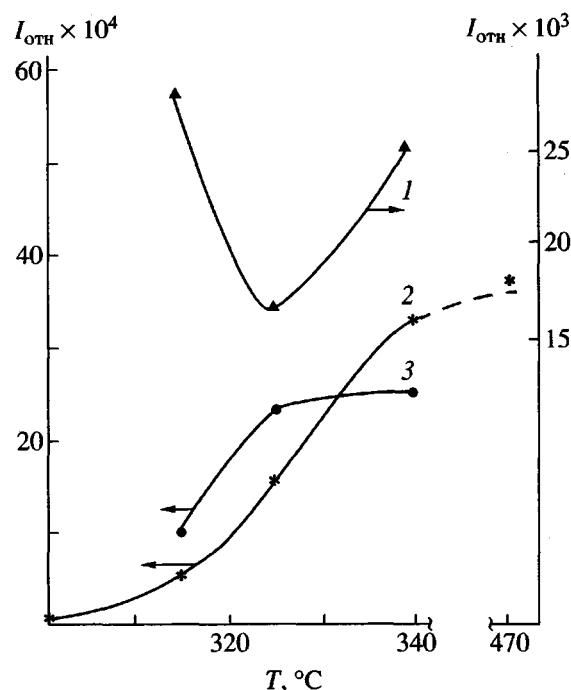


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР Cu²⁺ (1) и углерода в исходном (2) и Cu-катионите Фибан К-1 (3) от температуры обработки образцов.

температуре эндо-эффекта (325°C) оно минимально. С повышением температуры обработки концентрация Cu²⁺ вновь увеличивается, и при температуре второго экзо-эффекта (340°C) оно близко к ее первоначальному значению (315°C).

Согласно рентгенофазовому анализу, в составе продукта термодеструкции Cu-катионита при 325°C (эндо-эффект) обнаружаются фазы металлической меди и закиси меди. По-видимому, в этом узком температурном интервале (315–325°C) протекают восстановительные процессы, и хотя анионы SO₄²⁻ регистрируются в образцах, прогретых в указанном интервале, роста содержания анионов SO₄²⁻ (полоса 1112 cm⁻¹) по мере повышения температуры от 315 до 325°C не наблюдается (судя по интенсивности указанной полосы); наоборот, имеет место некоторое уменьшение интенсивности этой полосы. Поскольку предполагаемое восстановление ионов меди протекает на воздухе, то восстановительным агентом может быть компонент сопряженной ароматической системы, входящий в состав продуктов термодеструкции.

Действительно, концентрация ПМЦ сопряженных ароматических колец (рис. 4, кривая 3) растет от образца, прогретого при 315°C, к образцу, прогретому при 325°C. В то же время концентрация ионов Cu²⁺ падает (кривая 1), что в соответствии с изложенными экспериментальными данными связано с их восстановлением до Cu⁺ и Cu⁰. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [7], где показано, что при высоких температурах (385°C) углерод разрушенного каркаса восстанавливает сульфат меди до металлического состояния и при последующем ее окислении кислородом воздуха образуется оксид меди. С дальнейшим ростом температуры до 340°C содержание ПМЦ в полиароматической системе изменяется незначительно, тогда как концентрация ионов Cu²⁺ существенно повышается. Этот факт может свидетельствовать об окислении Cu⁰ и Cu₂O в Cu²⁺. Такому процессу способствует присутствие в системе кислорода воздуха и интенсивное образование сульфат-анионов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Вместе с тем из ИК-спектров, представленных на рис. 2а, видно, что в катионите, не содержащем Cu²⁺, даже при повышении температуры до 340°C сульфат-ионов практически не образуется, хотя весь процесс термодеструкции (рис. 4, кривая 2) протекает в той же температурной области (310–340°C), которая отмечена и для Cu-катионита.

Следовательно, противоположный характер температурной зависимости интенсивности сигналов ЭПР для Cu²⁺ и ПМЦ сопряженных ароматических колец (рис. 4, кривые 1 и 3 соответственно) подтверждает взаимосвязь процессов, протекающих с их участием при термодеструкции.

Таким образом, введенная путем ионного обмена медь оказывает существенное влияние на общий характер тепловых процессов, протекающих при термодеструкции Cu-катионита. Наряду с экзотермическими процессами разрушения матрицы в узком температурном интервале протекает эндо-термический процесс восстановления меди.

В Cu-катионите, не подвергнутом термообработке, медь находится как в разупорядочной октаэдрической конфигурации, так и в виде кластеров. При термодеструкции в интервале 315–340°C

форма сигнала ЭПР и его параметры, а также концентрация парамагнитных ионов меняется, что связано с протекающими в указанном температурном интервале окислительно-восстановительными процессами.

Благодарим А. Книжникову, Л. Филанчук, В. Сокол за помощь в выполнении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Губин С.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 17. С. 3.
- Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 9. С. 2030.
- Цундель Г. // Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
- Накамото К. // Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
- Копылова Е.А., Ни А.П. // Инфракрасная спектрометрия в исследованиях процессов глиноземного производства. Алма-Ата, 1987.
- Завьялова Г.А., Угянская В.А., Матюхина Г.В. // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. науч. трудов. Воронеж, 1973. Вып. 8. С. 50.
- Угянская В.А., Завьялова В.А., Романенко Е.Ф., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 50. № 11. С. 2868.
- Turkevich J., Yoshio Ono, Soria J. // J. Catalysis. 1972. V. 25. P. 44.
- Ichikawa T., Kevan L. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4433.
- Ingram D., Bennett J. // Phil. Mag. 1954. V. 45. P. 545.
- Ingram D., Tapley J., Jackson R. et al. // Nature. 1954. V. 174. P. 797.
- Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М.: Мир, 1972.
- Берлин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 1. С. 59.
- Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э. и др. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.

**Study of Thermal Degradation
of Fiban K-1 Copper-Containing Cationite in Air**

L. S. Kravchuk, G. N. Lysenko, S. E. Bogushevich, and A. A. Shunkevich

*Institute of Physicoorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

Abstract—The thermal degradation of Fiban K-1 fibrous copper-containing and copper-free cationites was studied by differential thermal analysis, IR and ESR spectroscopy, X-ray diffraction, and atomic absorptive analysis. It was shown that Cu²⁺ ions strongly influence the processes that proceed during the sample heating in the range from 315 to 340°C. It was demonstrated that the state of copper and the concentration of its paramagnetic ions vary with temperature.