

УДК 541.64.546(46+56)

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ МАГНИЯ И МЕДИ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА ФИБАН К-1

© 2002 г. Л. С. Кравчук, В. З. Радкевич, Г. Н. Лысенко, А. А. Ивко

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

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.
Принята в печать 13.08.2001 г.

Методами ДТА, масс-спектрометрии, ИК- и ЭПР-спектроскопии изучено влияние катионов магния и меди на термодеструкцию волокнистого сульфокатионита Фибан К-1. Показано, что Mg-форма сульфокатионита наиболее сильно удерживает воду. В отличие от H- и Cu-форм ионита для Mg-формы независимо от температуры вакуумирования (до 360°C) не характерна перестройка сульфогрупп из диссоциированного в недиссоциированное состояние, что значительно тормозит процесс термодеструкции, связанный с десульфированием ионита. Методом ЭПР также подтверждено, что наиболее термостабильной является углеродсодержащая матрица сульфокатионита в Mg-форме.

Полимерные иониты, содержащие катионы различных металлов, обладают разными электрическими, магнитными и катализитическими свойствами [1], что связано с природой обменного катиона. Последнее обстоятельство оказывает также и определенное влияние на закономерности термоокислительной деструкции указанных материалов [2].

Ранее методами ДТА, ИК- и ЭПР-спектроскопии было показано существенное влияние ионов Cu²⁺ на процессы, протекающие при нагревании сульфокатионита Фибан К-1 на воздухе в интервале 315–340°C [3]. В задачу настоящего исследования входило сравнительное изучение методом масс-спектрометрии влияния ионов различной природы (меди и магния) на относительные количественный и качественный состав газообразных продуктов деструкции сульфокатионита Фибан К-1. Состояние поверхности образцов после их термообработки в вакууме изучено методом ИК-спектроскопии, а парамагнетизм в образующихся после термообработки остатках – методом ЭПР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ионита использовали волокнистый сульфокатионит Фибан К-1 в водородной форме

E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by (Кравчук Лилия Сергеевна).

с СОЕ по 0.5 N NaCl, равным 3.24. Волокно Фибан К-1 получали в результате двустадийного процесса [4]. 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, содержащие 120 мас. % сополимера стирола и дивинилбензола относительно массы ПП, после их набухания в дихлорэтане сульфировали концентрированной серной кислотой при 80–85°C в течение 3 ч. Перед использованием катионит кондиционировали последовательной обработкой водным раствором 1 N NaCl и HCl, промывали после каждой обработки дистиллированной водой. Окончательную отмытку после обработки соляной кислотой вели до отсутствия ионов Cl⁻; катионит сушили на воздухе 12 ч.

Полностью замещенные Cu- и Mg-содержащие формы Фибан К-1 получали пропусканием через ионит в H-форме избытка 1 N раствора хлорида соответствующего металла до достижения фильтратом pH, равного pH исходного раствора. После обмена образцы отмывали дистиллированной водой до отсутствия Cl⁻ и сушили на воздухе при комнатной температуре.

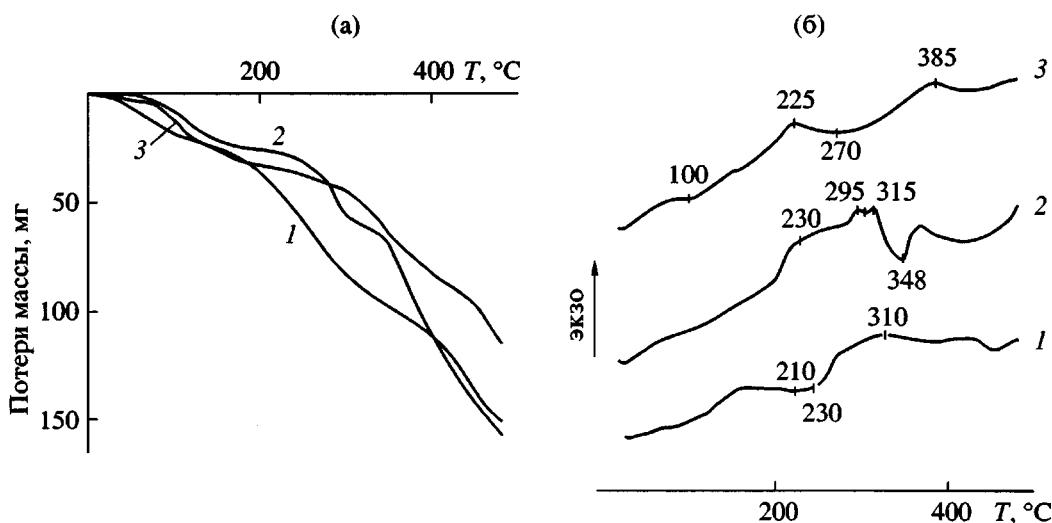


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов сульфокатионита Фибан К-1: 1 – Н-форма, 2 – Су-форма, 3 – Mg-форма.

Дериватографический анализ выполняли на приборе типа Паулик–Паулик–Эрдеи в интервале 20–500°C на воздухе.

ИК-спектроскопический анализ проводили на ИК-фурье спектрофотометре Protege 460 фирмы "Nicolet". Образцы навеской 2 мг прессовали в таблетки с предварительно высушеным КВг. Спектры записывали как на воздухе, так и в процессе вакуумирования. В последнем случае образцы помещали в вакуумную ИК-кювету, подсоединенную к спектрофотометру, ступенчато поднимали температуру (20–360°C) и при установившейся температуре вакуумировали образец в течение 30 мин. Спектры регистрировали всегда при комнатной температуре.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов выполняли на масс-спектрометре MX 1320. Образцы загружали в ампулу, которая являлась реактором. Затем ампулу помещали в систему ввода. Нагревание осуществляли с помощью платиновой спирали, являющейся одновременно и датчиком температуры. Масс-спектры продуктов термодесорбции записывали с помощью компьютера при ионизирующем напряжении 50 В и ускоряющем напряжении 2.5 кВ. Температуру образцов изменяли ступенчато от 50 до 300°C.

ЭПР-спектроскопические исследования проводили на малогабаритном спектрометре с чувствительностью 10^{10} спин/г. Компьютерное обеспечение позволяло работать в режиме многократного сканирования. Накопленную информацию о спектрах обрабатывали средствами программно-

го обеспечения. В качестве внешнего стандарта использовали Mn^{2+} в структуре MgO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования методом ДТА в интервале 20–500°C исходного (в Н-форме) сульфокатионита и его Mg- и Су-содержащих форм. Наиболее быстро на воздухе теряет массу (кривые ТГ) исходный образец (рис. 1а, кривая 1) и, наоборот, медленнее всех теряет массу Mg-содержащий образец (рис. 1а, кривая 3). В области 160–290°C у этого образца потеря массы сильно замедляется. В отличие от двух предыдущих образцов Су-содержащий катионит теряет массу ступенчато, образуя две температурные области, в которых процесс разложения стабилизируется (рис. 1а, кривая 2). После 350°C наблюдается значительное ускорение разрушения образца.

Кривые ДТА также существенно различаются для всех трех образцов, что указывает на различие химических процессов, протекающих в образцах по мере роста температуры их обработки на воздухе. Так, в случае исходного катионита наиболее интенсивный процесс окисления (экзо-эффект) наблюдается в области 200–350°C (рис. 1б, кривая 1), что соответствует интервалу наиболее интенсивной потери массы этим образцом (рис. 1а, кривая 1). Процесс разрушения Mg-содержащего образца в этой температурной области сильно заторможен (рис. 1б, кривая 3), что также хорошо согласуется с данными о потере массы в этом температурном интервале (рис. 1а, кривая 3). Для

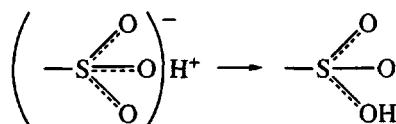
кривой ДТА Си-содержащего образца характерно наличие максимумов при 295 и 315°C и минимумов при 305 и 348°C, что указывает на сложность химических процессов, протекающих в этом образце при подъеме температуры [3].

В целом результаты дериватографического анализа рассматриваемых образцов указывают на существенное влияние разных по своей природе ионов металлов на окислительную деструкцию катионита при повышении температуры на воздухе до 500°C.

На рис. 2 приведены ИК-спектры трех исследуемых форм катионита Фибан К-1, подвергнутых термообработке в вакууме. Из рис. 2а, на котором представлены ИК-спектры исходного катионита, следует, что он слабо удерживает влагу, и основная ее часть удаляется уже при 100°C (область 3600–3300 и 1650–1610 см⁻¹). В Си-содержащем образце вода удаляется выше 100°C и в ИК-спектре не регистрируется при 170°C (рис. 2б, спектр 4). Mg-форма катионита удерживает воду наиболее сильно – она регистрируется еще при 220°C (рис. 2в, спектр 5), выше этой температуры полоса поглощения 3600–3300 см⁻¹ в спектре отсутствует. С учетом температуры вакуумирования и положения в спектре эта полоса поглощения относится к слабо связанной форме воды. Помимо приведенного поглощения для катионита в Н- и Си-формах в ИК-спектре наблюдается слабоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 3730 см⁻¹, которая сохраняется в спектре вплоть до 320–330°C (рис. 2а, 2б). В спектре Mg-содержащего образца она отсутствует (рис. 2в). Предположительно ее можно отнести к колебаниям свободных OH-групп воды или сульфогрупп, хотя для последних значение частоты, согласно работе [5], завышено.

С увеличением степени обезвоживания катионита наблюдаются изменения и в области проявления сульфогрупп 1350–850 см⁻¹ (рис. 2). Так, при вакуумировании уже при комнатной температуре значительно уменьшается интенсивность полос поглощения, ответственных за проявление диссоциированных сульфогрупп ($\nu_{as} = 1208, 1164 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s = 1035 \text{ см}^{-1}$). Одновременно в случае Н- и Си-формы появляется и увеличивается по интенсивности с ростом температуры полоса, принадлежащая недиссоциированным сульфогруппам ($\nu_s = 900 \text{ см}^{-1}$). Наблюдаемые изменения в спектрах свидетельствуют о частичной перестройке части сульфо-

групп из диссоциированного состояния в недиссоциированное



Согласно работе [5], после тщательного высушивания образовавшиеся недиссоциированные сульфогруппы в основном ассоциированы с помощью водородных связей в димеры. В ИК-спектре такие ассоциированные с помощью водородных связей комплексы проявляются при 2950 см⁻¹; эта полоса маскируется полосой, ответственной за колебания СН-связей метиленовых групп и слабым поглощением в области 2500–2250 см⁻¹. Из ИК-спектров следует, что по мере роста температуры до 170°C интенсивность поглощения в интервале 2500–2250 см⁻¹ для Н-формы возрастает, а выше этой температуры постепенно уменьшается и при 320°C отсутствует вовсе. В спектре Си-формы после вакуумирования при 100°C полоса поглощения при 2200–2500 см⁻¹ практически отсутствует. Появление ее при повышенных температурах (170–220°C) обусловлено, по-видимому, образованием димеров вследствие ассоциации групп SO₃H⁺, образующихся при восстановлении катионов Cu²⁺ в указанном выше температурном интервале. В случае Mg-содержащего катионита (рис. 2в) отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения 900 см⁻¹, характерной для симметричных колебаний недиссоциированных сульфогрупп, указывает на то, что независимо от температуры вакуумирования, по крайней мере до 360°C, не наблюдается перестройки сульфогрупп из одного состояния в другое. Тот факт, что полоса поглощения 3730 см⁻¹ присутствует в спектре даже после обезвоживания Си-содержащего образца в вакууме при 330°C (рис. 2б, спектр 8), наводит на мысль, что она не связана с наличием воды в системе, а обусловлена скорее проявлением колебаний OH свободных, не связанных в димеры, недиссоциированных сульфогрупп, присутствующих в Н- и Си-формах.

Следует также обратить внимание на слабое поглощение с максимумом при ~3200 см⁻¹ (рис. 2), характерное для всех трех рассмотренных образцов, но более четкое для исходного и Mg-содержащего образцов. По всей видимости, это одна из форм H₂O, присущая в катионите, и обусловлена она молекулами воды, связанными непосредственно с сульфогруппами (диссоциированными и недиссоциированными), в отличие от поглощения 3600–3300 см⁻¹, которое обусловлено молекулами воды, связанными между собой водородными связями.

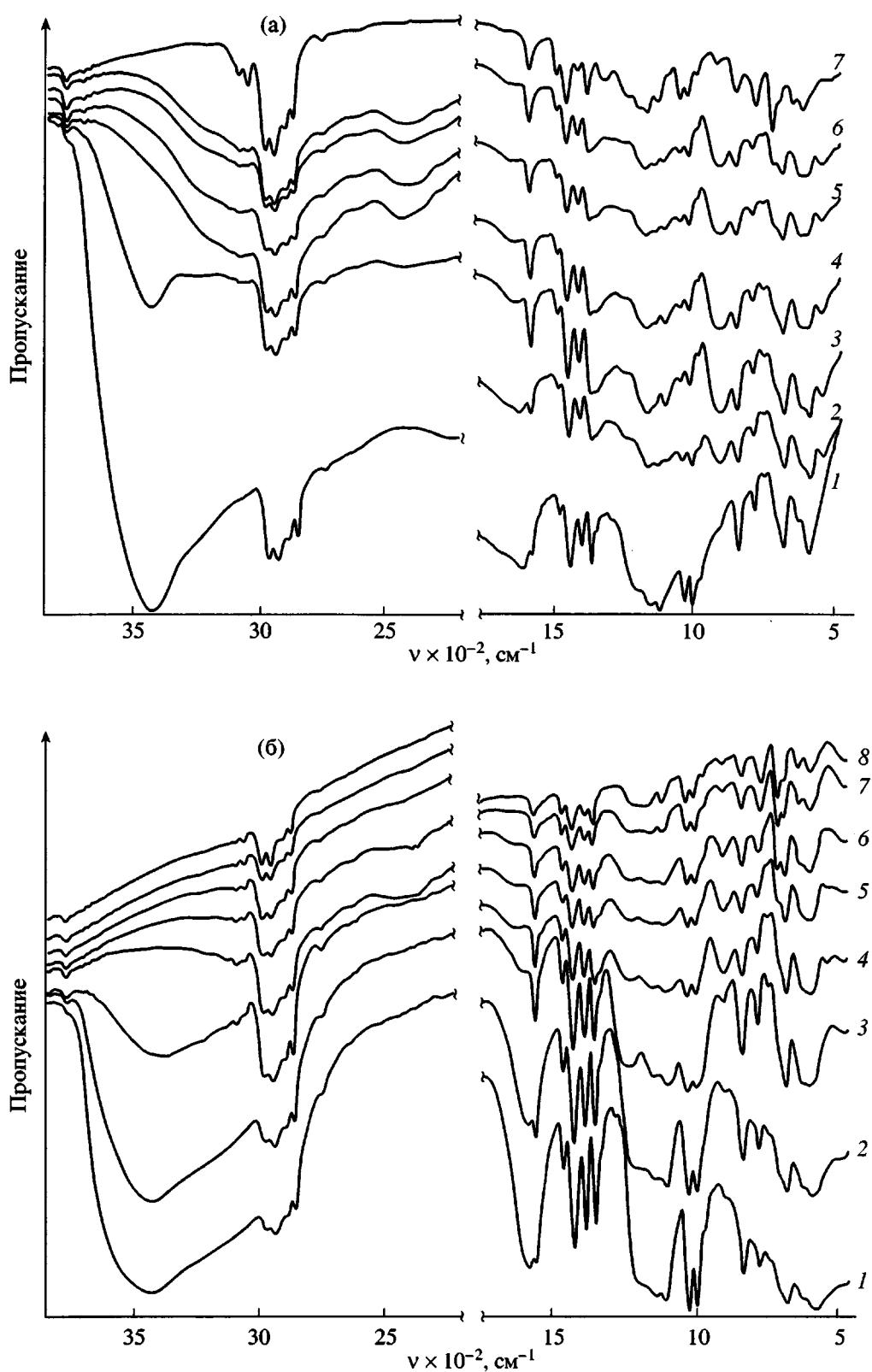


Рис. 2. ИК-спектры сульфокатионита Фибан К-1 (Н-форма) (а), Cu- (б) и Mg-содержащего (в) сульфокатионита Фибан К-1: 1 – воздушно-сухой образец, 2–8 – образцы, вакуумированные при различной температуре. а: $T = 20$ (2), 100 (3), 170 (4), 220 (5), 270 (6) и 320°C (7); б: $T = 20$ (2), 100 (3), 170 (4), 220 (5), 250 (6), 300 (7) и 330°C (8); в: $T = 20$ (2), 100 (3), 170 (4), 220 (5), 250 (6), 310 (7) и 360°C (8).

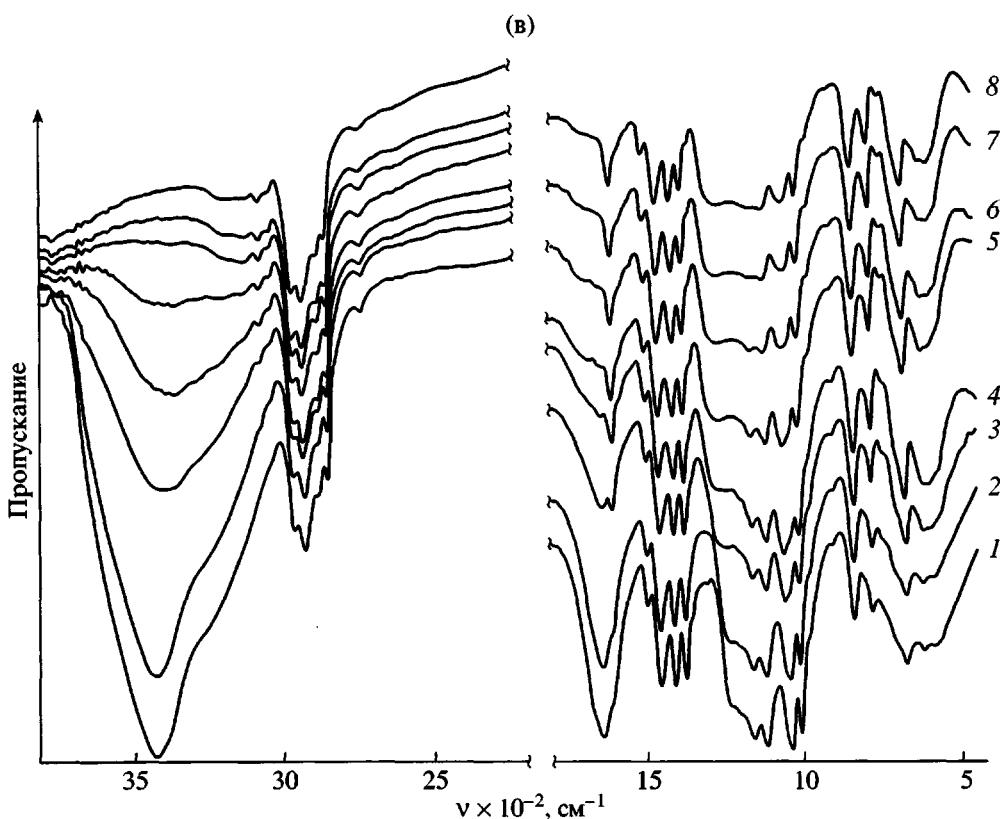


Рис. 2. (Окончание).

При вакуумировании исходного ионита при 320°C увеличивается поглощение в области $1130\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ и формируется отдельная полоса поглощения при 620 cm^{-1} (рис. 2а, спектр 7), что свидетельствует о появлении группы SO_4^{2-} . В спектре Mg-содержащего образца в интервале $600\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2в) есть только плечо, которое не оформляется в отдельную полосу, в то время как в спектре Cu-содержащего образца это плечо формируется в отдельную полосу при $T \geq 220^{\circ}\text{C}$ (рис. 2б). Одновременно с этим при указанных температурах вакуумирования для H- и Cu-форм в отличие от Mg-содержащего ионита наблюдали изменения в области метиленовых групп полимерной цепочки ($\nu_{\text{C-H}} = 3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ и $\delta_{\text{C-H}} = 1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$) и скелетных колебаний бензольного кольца ($800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$), связанные с деструкцией полимерной матрицы.

Полосы поглощения $1340\text{--}1280$, $1140\text{--}1090$ и $590\text{--}580\text{ cm}^{-1}$, характеризующие присутствие сульфонов, появляются более четко при 320°C для исходного (рис. 2а, спектр 7) и при 250°C для Cu-содержащего (рис. 2б, спектр 6) катионитов. При этом последняя полоса разделяется на две – 620 cm^{-1} , относящаяся к иону SO_4^{2-} , и 590 cm^{-1} – непосредственно к сульфонам. Тот факт, что в Cu-содержа-

щем ионите образование сульфонов и сульфатов на поверхности обнаруживается при более низкой температуре, чем для исходного образца, связано, по-видимому, с каталитическим действием меди. Что касается Mg-формы, то подобной перестройки этой полосы не наблюдается (рис. 2в). Отсюда следует, что в интервале изучаемых температур образование сульфонов для Mg-формы не имеет места.

Анализ масс-спектров продуктов термодесорбции исследуемых форм сульфокатионита указывает на их общность прежде всего в плане наличия пиков ионов с массами $m/e = 18$ и 64 . Различия выражаются лишь в температурах, при которых они появляются, а также в соотношениях выделяемых компонентов. На рис. 3а представлены масс-спектры продукта термодесорбции с $m/e = 18$, соответствующего иону H_2O^+ . Как видно, выделение воды по мере подъема температуры исходного катионита протекает довольно сложно. Вначале выделяется слабо связанный вода; минимум содержания ее в газообразных продуктах соответствует $\sim 110^{\circ}\text{C}$. Это хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис. 2а, спектр 3), согласно которым уже при 100°C в исходном образце отсутствуют колебания, связанные с проявлением водородной связи в молекулах воды. Выше 110°C (рис. 3а) выделяется вода, бо-

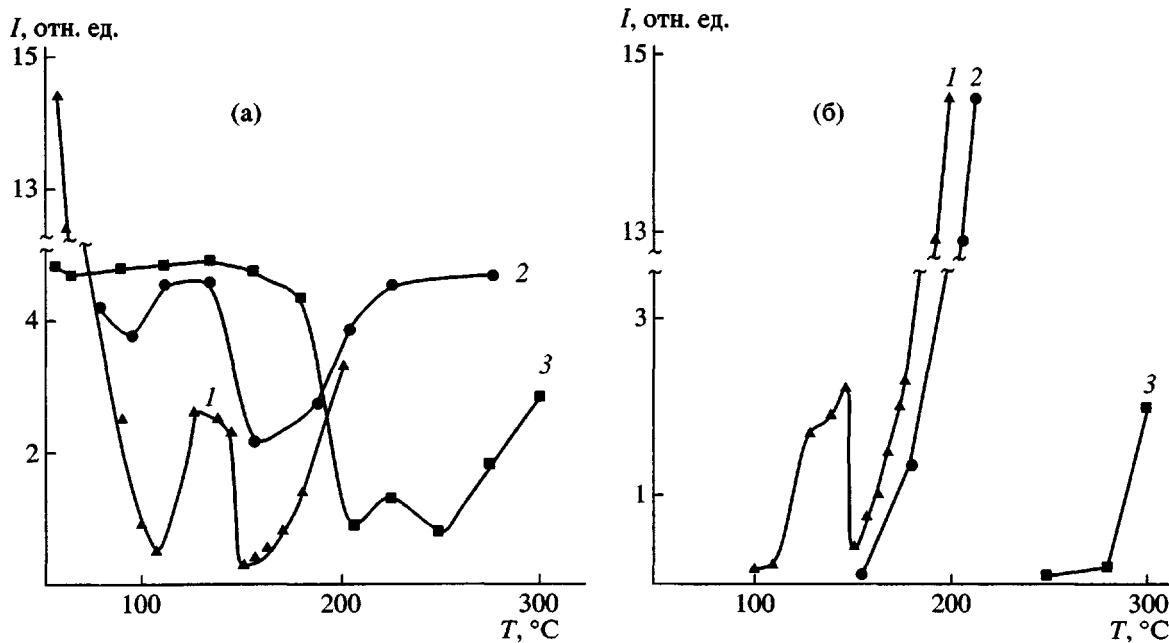


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности ионных токов I ионов H_2O^+ (а) и SO_2^+ (б) в газовой фазе от температуры для сульфокатионита Фибан К-1: 1 – Н-форма, 2 – Си-форма, 3 – Mg-форма.

лее сильно связанная с образцом. Ее происхождение, вероятно, связано с разложением части сульфогрупп, поскольку при этой же температуре, как видно из рис. 3б, в газовой фазе уже четко регистрируются ионы с массой 64, соответствующие иону SO_2^+ . Интенсивность пиков, соответствующих этой массе, растет до 140–142°C, а затем уменьшается до 150°C. Симбатно этому уменьшается до этой же температуры концентрация ионов воды в газообразных продуктах (рис. 3а, кривая 1). Начиная со 150°C повышается как концентрация ионов воды, так и ионов SO_2^+ .

Таким образом, за исключением ветви кривой, относящейся к выделению легко связанной воды (до 110°C), закономерности выделения ионов с массами 18 и 64 оказываются практически симбатными, что позволяет говорить о взаимной обусловленности их появления.

Возможно, первоначальное выделение ионов SO_2^+ и воды в области 110–142°C в исходном сульфокатионите соответствует разложению неассоциированных структур. По достижении 150°C начинается разложение основной массы ассоциированных (димеризованных) групп HSO_3^+ , включенных в матрицу. Во всяком случае характер кривых выделения ионов с массами 18 и 64 по мере роста температуры указывает на наличие в образце серосодержащих групп с различной энергией связи.

Замещение водородных ионов ионами магния и меди в сульфокатионите сопровождается резким уменьшением количества слабо связанной воды. Однако у исходного и Си-содержащего образцов изменения относительного содержания ионов воды по меньшей мере при подъеме температуры до 210°C достаточно синхронизированы (рис. 3а, кривые 1 и 2). Для Mg-формы катионита характерно уменьшение содержания ионов воды до температуры ~205°C (рис. 3а, кривая 3), а 64-ята масса (SO_2^+) появляется только при 250°C, т.е. симбатность в выделении ионов H_2O^+ и SO_2^+ , характерная для Н- и Си-форм катионита, в данном случае не имеет места. Небольшой рост концентрации ионов воды в области ~205–240°C в случае Mg-содержащего образца не связан, по-видимому, с деструкцией катионита, поскольку ионы SO_2^+ в этой области не появляются (рис. 3б), а связан с наличием воды в образце с разной энергией связи. Это подтверждает ИК-спектральный анализ образцов, согласно которому молекулы воды в Mg-форме катионита удерживаются до 220°C (рис. 2в, спектр 5).

При анализе масс-спектров газовой фазы обращает на себя внимание различие в температурах интенсивного появления органических фрагментов в случае трех изученных образцов. Так, для Н-формы данная температура соответствует ~90°C, Си-формы – 203°C, Mg-формы – 250°C. При

этом в твердом остатке после прогревания образцов на воздухе при 250°C регистрируется узкий сигнал ЭПР ($\Delta H \sim 5.8$ Гс и g -фактор 2.004), отнесенный [3] к парамагнитным центрам, образующимся при карбонизации (образовании полиароматической системы или системы сопряженных ароматических колец) углеродсодержащей матрицы. Сигнал ЭПР, отнесенный к Cu^{2+} и регистрируемый в спектре Cu-содержащего образца, обсужден ранее [4]. Концентрация указанных парамагнитных центров весьма показательна для трех образцов ионита: H-форма – 1995, Cu-форма – 81, Mg-форма – 10 спин/г. Как видно, легче всего разрушается углеродная матрица исходного сульфокатионита,最难的 – у Mg-содержащей его формы.

Таким образом, методом ЭПР также подтверждено положительное влияние ионов меди и магния на термостабильность исследованного катионита. Наиболее существенное стабилизирующее влияние оказывают ионы магния.

Согласно данным ИК-спектроскопии и массспектрометрического анализа, чем сильнее металлоконтактный сульфокатионит удерживает воду, тем более термостабильной оказывается матрица. Энергия удерживания воды в свою очередь определяется природой обменного катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акбаров Д.Н., Самойлова Л.А., Овчинникова Т.Н. // Хим. волокна. 1987. № 5. С. 24.
2. Masami Matsuda, Kiyomi Funabashi, Hideo Jusa // J. Nucl. Sci. and Technology. 1985. V. 22. № 3. P. 241.
3. Кравчук Л.С., Лысенко Г.Н., Богушевич С.Е., Шуневич А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1918.
4. Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 9. С. 2030.
5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.

Effect of Magnesium and Copper Cations on the Thermal Degradation of a Fiban K-1 Fibrous Sulfocationite

L. S. Kravchuk, V. Z. Radkevich, G. N. Lysenko, and A. A. Ivko

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

Abstract—The effect of magnesium and copper cations on the thermal degradation of the Fiban K-1 fibrous sulfocationite was studied by differential thermal analysis, mass spectrometry, and IR and ESR spectroscopy. It was shown that the Mg-form of the sulfocationite holds water most strongly. In contrast to the H- and Cu-forms of the ionite, the rearrangement of sulfo groups from a dissociated to nondissociated state is not typical of the Mg-form, independently of the evacuation temperature (up to 360°C); as a result, the thermal degradation process related to the desulfurization of the ionite is significantly hampered. ESR spectroscopy data also confirm that the carbon-containing matrix of the sulfocationite in the Mg-form exhibits the highest thermal stability.