

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕСТРУКЦИЮ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**Лысенко Г.Н., Черчес Б.Х.***ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск, Беларусь
glysenko95@gmail.com*

Загрязнение воздуха техническими компонентами в виде газов и аэрозолей, первичная очистка воды из подземных источников и промышленных сточных вод относятся к важнейшим проблемам защиты окружающей среды и людей.

Эффективным способом очистки воздуха и воды от вредных компонентов является использование полимерных ионитных материалов (ионитов). В последние годы иониты нашли применение и в качестве катализаторов в ряде технологических процессах. Ранее иониты выпускались только в виде гранул. В настоящее время имеются волокнистые аналоги гранульных ионитов. Ввиду малого диаметра волокна ионитных катализаторов повышается эффективность последних за счет короткого диффузионного пути реагентов к активным центрам. Для характеристики ионитов необходимы сведения о границах их термостабильности.

В настоящей работе исследована термостабильность волокнистых ионитов ФИБАН А-5 и ФИБАН-6, синтезированных на основе полиакрилонитрильного волокна "нитрон" [1]. Слабоосновный ионит ФИБАН А-5(OH^-) получают путем аминирования нитрильных групп ($\equiv\text{CN}$) волокна NN-диметиламинопропиламино. Ионит в хлоридной форме (А-5/ Cl^-) получают обработкой исходного образца 0,5 н раствором HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой от избытка ионов хлора. Активными группами в данных ионитах являются третичные аминогруппы

($-\text{N}=\text{}$), противоионами – OH^- и Cl^- . Для повышения основности ионита синтезируют ионит ФИБАН А-6 в хлоридной форме, получаемый путем алкилирования ионита ФИБАН А-5 в основной форме 5%-ным водным раствором эпихлоргидрина. В результате 60-70% третичных аминогрупп ФИБАН А-5 переводят в четвертичные ($-\text{N}\equiv$).

Для определения температуры деструкции ионитов предложен метод, основанный на нагревании образца в токе инертного газа (азота), воды и обесцвечивании раствора перманганата калия (KMnO_4) продуктами термодеструкции, обладающими восстановительными свойствами. После определения температуры начала разрушения ионита часть волокна извлекали из реактора, а оставшееся количество при той же температуре выдерживали еще в течение 7 ч. Затем определяли обменную емкость (ОЕ) обеих частей ионита и содержание хлора. Метод ИК спектроскопии использовали для выявления активных функциональных групп и их превращений в процессе термодеструкции. Спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре "Protege 460" фирмы "Nicolet" (США).

Наличие третичных аминогрупп в ИК спектрах исследованных образцов ФИБАН А-5/ OH^- и ФИБАН А-5/ Cl^- фиксировали по присутствию полос поглощения (ПП) в области $1060\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, характерных для связи $\text{C}-\text{N}$, а также по данным, представленным в таблице. Четвертичные аминогруппы собственных ПП в ИК спектрах не имеют.

Обесцвечивание раствора KMnO_4 в случае ФИБАН А-5/ OH^- независимо от среды протекания процесса происходило в интервале $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Идентификацию третичных аминогрупп осуществляли по ПП 1038 см^{-1} (рис. 1а, спектр 1). Из рисунка видно, что после термообработки в токе азота интенсивность ПП 1038 см^{-1} практически не меняется, но снижается после обработки в токе воды. Уменьшается интенсивность нитрильных групп 2242 см^{-1} . Появляются дополнительные ПП 1710 , 1250 , 1006 и 741 см^{-1} (спектр 3), характерные для проявления карбоксильных групп, которые могут образовываться в результате гидролиза нитрильных групп.

Деструкция хлоридной формы ФИБАН А-5 наблюдается при более высокой

температуре (в токе азота при 155°C). В ИК спектре образца наблюдается небольшое снижение интенсивности ПП 1038, 1060 см^{-1} (рис.1б, спектр 2).

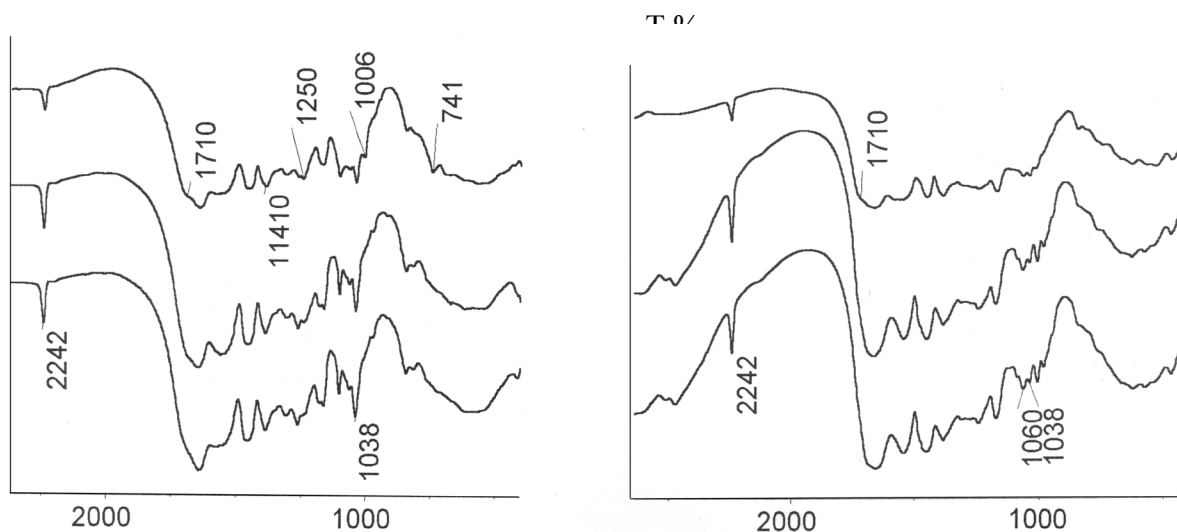


Рисунок 1- ИК спектры ФИБАН А-5/ OH^- (а): 1-исходный ионит, 1,2-после обработки в токе азота и воды при $(120-130)^{\circ}\text{C}$; ФИБАН А-5/ Cl^- (б): 1-исходный ионит, 1,2- после обработки в токе азота и воды при 155°C

Увеличение времени прогрева не вызывает заметных изменений в спектре. Существенные изменения появляются при обработке в токе воды. После выдерживания образца в течение 7 часов уменьшается интенсивность ПП 1038 и 1060 см^{-1} , падает интенсивность полосы 2242 см^{-1} , характеризующая связь $\text{C}\equiv\text{N}$ (Рис. 1б, спектр 3). Одновременно в спектре появляется плечо при $\sim 1710\text{ см}^{-1}$, обусловленное проявлением связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе. Вместе с тем после термообработки ФИБАН А-5/ Cl^- в спектре отсутствуют дополнительные полосы, как в случае ФИБАН А-5/ OH^- , а весь спектр имеет более диффузный, размытый вид. Следует отметить, что в спектре исходного ФИБАН А-5/ Cl^- , присутствует поглощение в области $2750-2550\text{ см}^{-1}$, которое обусловлено наличием группировки (1 б, спектры 1, 2). После термообработки в токе воды это поглощение исчезает. Значительно уменьшается количество третичных аминогрупп (таблица).

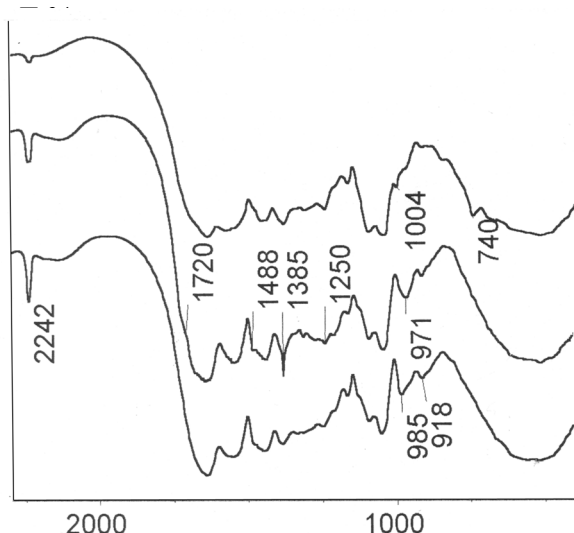


Рисунок 2- ИК спектры ФИБАН А-6/ Cl^- :
1 - исходный ионит; 2- после обработки в токе азота при 160°C в течение 1 часа;
3- после обработки в токе воды при 160°C в течение 7 часов.

Сопоставляя результаты спектрального анализа обеих форм ионита и данные таблицы можно предположить, что процесс отрыва активных третичных аминогрупп

рассмотренных образцов ФИБАН А-5 протекает в различных температурных интервалах и по разным механизмам.

Для ИК спектра исходного ионита ФИБАН А-6/Cl⁻ (рис. 2, спектр 1) характерно присутствие ПП разной интенсивности 985 и 918 см⁻¹, принадлежащих, соответственно, колебаниям метиленовых групп и кольца эпоксигрупп. Обесцвечивание раствора KMnO₄ для этого ионита наблюдается при 160°C. В ИК спектре ФИБАН А-6, обработанного при этой температуре в атмосфере азота в течение 1 часа (рис.2, спектр 2) увеличивается интенсивность ПП при (1060-1030) см⁻¹, характерных для проявления третичных аминогрупп. Наблюдается уменьшение интенсивности ПП 2242 см⁻¹, появление слабого плеча при ~1720 см⁻¹ и роста интенсивности ПП 1250 см⁻¹.

Таблица - Изменение обменной емкости ионитов после термодеструкции

Исходный анионит			Термодеструкция ФИБАН А-5/Cl ⁻ , 155°C		Термодеструкция ФИБАН А-6/Cl ⁻ 160°C			
ОЕ, мг-экв/г			ОЕ, мг-экв/г		ОЕ,мг-экв/г			
А-5/ Cl ⁻	А-6/ Cl ⁻		в токе азота	в токе воды	в токе азота		в токе воды	
			1/7час.	1/7 час.	1/7 час.		1/7 час.	
-N=	-N=	-N ⁺ ≡	-N=	-N=	-N=	-N ⁺ ≡	-N=	-N ⁺ ≡
3,89	1,12	1,98	3,63/3,60	2,83/2,44	1,33/1,54	1,34/1,03	1,82/1,82	0,29/0,26

Как и в случае ионита ФИБАН А-5/Cl⁻ при термообработке в токе азота протекает гидролиз по нитрильной группе с образованием карбоксильных групп COOH. Наблюдается также увеличение интенсивности ПП 1385 и появление ПП 971 см⁻¹, связанных с проявлением диссоциированных карбоксильных групп COO⁻. Эти группы могут появляться в волокне за счет образования внутренней связи между амино- и карбоксильными группами, что характерно для полиамфолитных ионитов. Заметны изменения в спектре и в области проявления эпоксигрупп, связанные со снижением интенсивности соответствующих ПП. При обработке ФИБАН А-6/Cl⁻ в токе воды в начальный момент повышается интенсивность ПП при (1060-1030) см⁻¹ и понижается интенсивность ПП 985 и 918 см⁻¹. С увеличением времени обработки в спектре появляются дополнительные пики 1488, 1004 и 740 см⁻¹ (рис. 2, спектр 3). Появление последних, вероятно, связано с разрывом эпоксикольца и образованием связей СН—ОН и С—Cl. Приведенные изменения в спектре можно объяснить протеканием процессов деструкции, связанных как с удалением эпоксигрупп, так и частичным их превращением. Анализируя ИК спектры и данные по ОЕ, приведенные в таблице, с достаточной долей вероятности можно утверждать, что при обработке ионита ФИБАН А-6/Cl⁻ в потоке воды в начальный момент идет увеличение содержания третичных аминогрупп за счет деградации четвертичных и превращения эпоксигрупп. С увеличением времени термообработки имеет место удаление как одних, так и других аминогрупп. Приведенные в работе данные следует учитывать при использовании ФИБАН А-5 и ФИБАН А-6 в технологических процессах при повышенных температурах.

1. Акулич З.И., Соколова В.И., Медяк Г.В., Шункевич А.А., Солдатов С.В. Материалы 2-ой Белорусской научно-практической конференции «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси». 2002. Могилев. - С.260-271.