

Из всего изложенного следует, что за изменения в электронных спектрах полимеров ариленалкилового ряда ответственно ближайшее окружение к бензольному кольцу, а влияние растворителя носит специфический характер, в результате чего поведение полиариленалкилов в растворах не подчиняется корреляционным уравнениям, известным для низкомолекулярных веществ.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию
15 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., A9, 883, 1967.
2. Е. Ф. Козырева, Оптика и спектроскопия, 14, 760, 1963.
3. Ю. А. Нуждина, Е. Ф. Козырева, Изв. вузов, Физика, 1965, № 5, 33.
4. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкова, Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов, Изд-во АН СССР, 1963.
5. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960.
6. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИАЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И МЕТИЛЕНИМИНОДИУКСУСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ

С. И. Трофимова, Г. В. Харитонов

Селективность сорбентов, полученных на основе одной полимерной матрицы, определяется природой введенных в полимер ионогенных групп. Универсальными в этом отношении являются первичные ароматические аминополимеры. Данная работа посвящена синтезу полиазосоединений, содержащих метиленениминодиуксусные производные одно- и двухатомных фенолов.

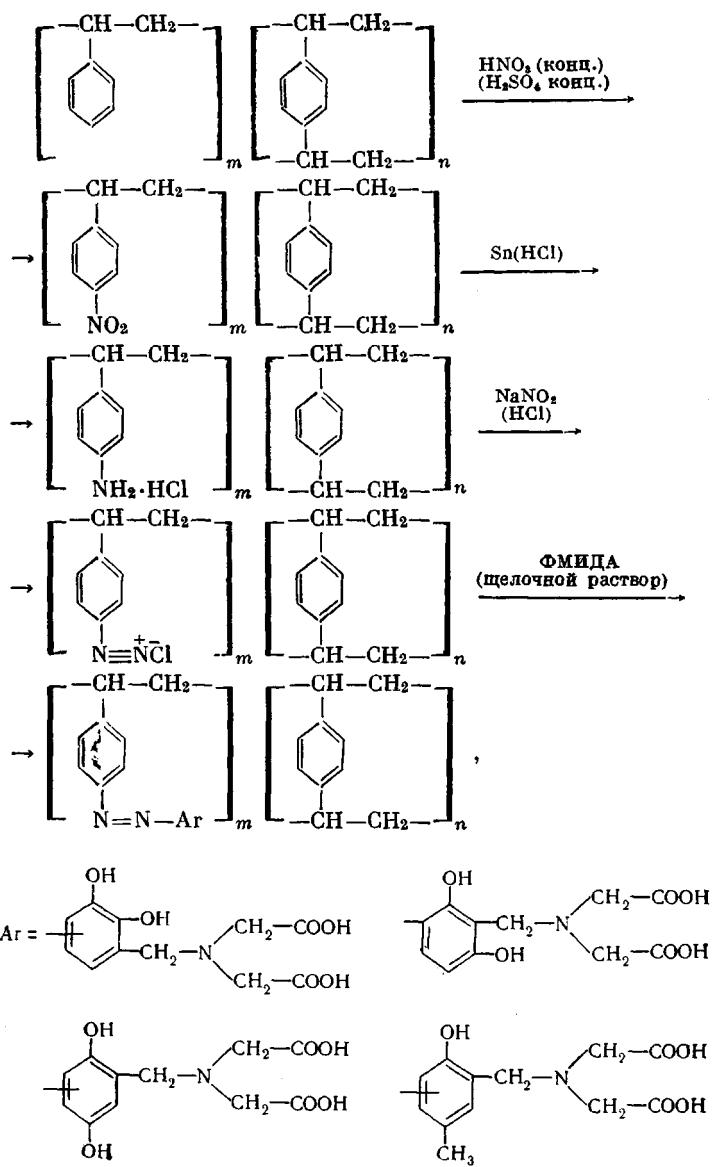
Таблица 1

Нитрование и восстановление сополимеров стирола с дивинилбензолом

Содержание в сополимере ДВБ, %	N в нитросополимере, %	Степень нитрования, %	N в аминосополимере, %	СОЕ, мг-экв/г		Влажность, %	Степень аминирования, %
				по азоту	по 0,1 н. HCl		
8	9,10	104,2	10,75	8,30	7,00	4,68	88,43
12	8,00	94,6	9,70	7,87	6,55	4,60	87,16
20	7,05	89,2	8,50	7,58	5,45	5,00	75,75

Известно, что иониты, содержащие фенольные группы, селективно сорбируют ион одновалентного таллия за счет образования на смоле трудно диссоциируемого соединения типа OTI [1]. Кроме того, таллий образует стабильные хелатные комплексы с этилендиаминетрауксусной кислотой [2], в которых ион металла координируется как с карбоксильными группами, так и с атомом азота в метиленениминодиуксусной группировке. Для исследования были взяты макропористые сополимеры стирола с диви-

нилбензолом (ДВБ), содержащие 8, 12 и 20% ДВБ и 80% *n*-гептана. Синтез полиазосоединений включал ряд полимераналогичных превращений — нитрование, восстановление, диазотирование и азосочетание



Нитрование и последующее восстановление нитросополимера проводили по методикам [3, 4] в *пара*-положение. Степень превращения на стадиях нитрования и восстановления определяли содержанием азота по Дюма и величиной статической обменной емкости (СОЕ) аминосополимера по 0,1 н. раствору соляной кислоты (табл. 1). Диазотирование аминосополимера проводили 6 *M* солянокислым раствором нитрита натрия при 0–5° в течение 2–3 час [5] без выделения продукта на данной стадии. В качестве азосоставляющих были взяты следующие кислоты (марки ч.): 1,4-диоксифенил-2-метилениминодиуксусная (гидрохинонметилениминодиуксусная — ГМИДА), 1,3-диоксифенил-2-метилениминодиуксусная (резорцинметилениминодиуксусная — РМИДА), 1,2-диоксифенил-3-метилениминодиуксусная (пирокатехинметилениминодиуксусная — ПМИДА) и 1-окси-4-метилфенил-2-метилениминодиуксусная (крезолметилениминодиуксус-

ная — КМИДА). Азосочетание проводили в щелочных растворах указанных соединений. Для нахождения оптимальных условий протекания данной реакции исследовали зависимость СОЕ по иону Na^+ от соотношения компонентов и pH среды; время реакции 8 час.

Данные рис. 1 свидетельствуют о влиянии щелочности раствора на реакцию азосочетания, при этом оптимальным значением pH следует считать

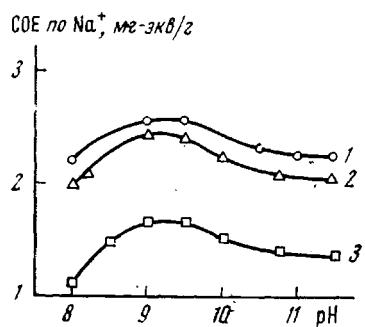


Рис. 1

Рис. 1. Влияние pH раствора на реакцию азосочетания ГМИДА с со- полимерами, содержащими 8 (1), 12 (2) и 20% ДВБ (3)

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования полученных полимеров

Азосоставляющая: 1 — резорцин, 2 — КМИДА, 3 — ПМИДА, 4 — РМИДА, 5 — ГМИДА

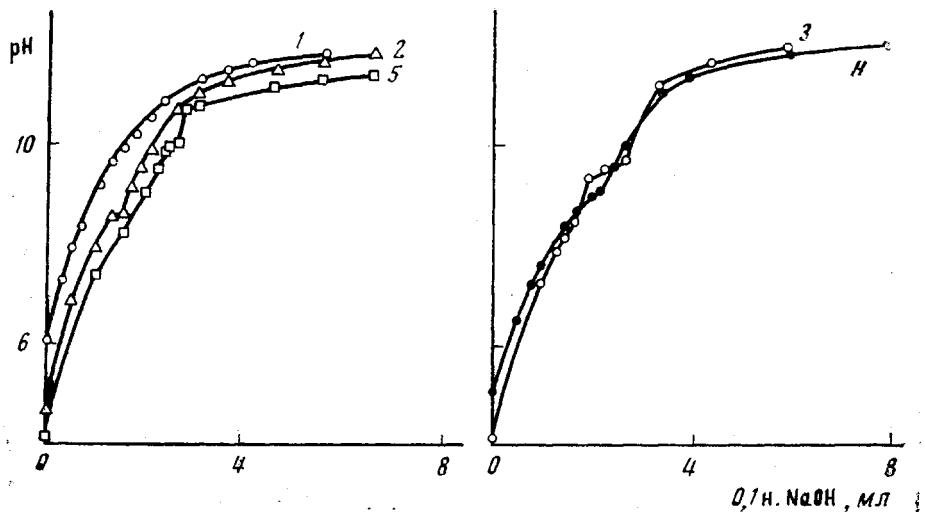


Рис. 2

9,0—9,5. Дальнейшее увеличение его понижает СОЕ, что связано с преобладанием анионных форм диазосополимера, с одной стороны, и повышенной склонностью к окислению азосоставляющих в щелочных растворах [6] — с другой. Потенциометрическим титрованием полученных полимеров в присутствии нейтральной соли установлено, что синтезированные соединения обладают свойствами слабокислотных полифункциональных ионитов (рис. 2). На кривой имеются два перегиба в области pH 8,60—9,30 и 10,75, что соответствует двухступенчатой диссоциации полученных полимерных кислот.

Из табл. 2 видно, что оптимальной концентрацией следует считать 1,5 моля на осново-моль диазосополимера. Увеличение содержания ДВБ от 8 до 20% понижает степень превращения реакционных центров — емкость падает от 3,70 до 1,80 мг-экв/г (в случае РМИДА как азосоставляющей), что связано с возрастанием роли стерического фактора.

В спектрах полученных полимерных соединений обнаруживаются полосы поглощения 1715 и 1597 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и диссоциированной карбоксильной группы.

Бетаиновое строение полученных полимерных соединений подтверждается и частотами группы N—H в области 2600—2700 см^{-1} . Полоса 1648 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям N=N-связи [7], а 1437 см^{-1} — к деформационным колебаниям карбоксила, связанного с группой —CH₂ [8]. Широкая полоса 3173 см^{-1} характеризует валентные колебания OH-группы.

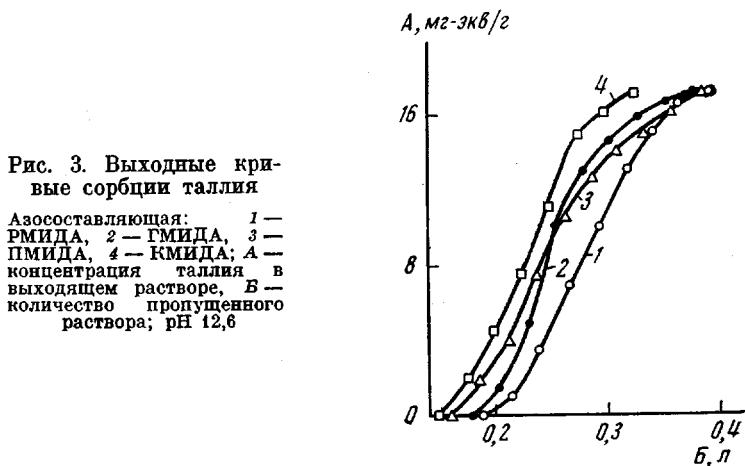


Рис. 3. Выходные кривые сорбции таллия

Азосоставляющая:
1 — РМИДА, 2 — ГМИДА, 3 — ПМИДА, 4 — КМИДА; A — концентрация таллия в выходящем растворе, B — количество пропущенного раствора; pH 12,6

Нами были проведены опыты по изучению влияния pH раствора на сорбцию таллия синтезированными полимерами в статических условиях. Оказалось, что максимальная емкость полученных ионитов по таллию достигается в растворах с pH ≥ 12, что согласуется с литературными данными [9]; выделяющиеся при этом протоны сильно подкисляют раствор. Было также изучено поглощение таллия в динамических условиях по стандарт-

Таблица 2
Влияние соотношения компонентов на протекание реакции азосочетания
(Температура 0—5°, pH 9,0—9,5, время реакции 8 час.)

Содержание ДВБ в диазосополимере, %	Азосоставляющая	СОЕ (мг-экв/г) при соотношении азосоставляющая (моли) : диазосополимер (осново-моли)			
		0,5 : 1,0	1 : 1	1,5 : 1,0	2,0 : 1,0
8	РМИДА	2,65	3,20	3,65	3,70
	»	2,45	2,95	3,45	3,60
20	»	1,45	1,70	1,80	1,80
	ГМИДА	2,60	2,70	2,85	2,90
8	»	2,40	2,60	2,80	2,80
	ПМИДА	1,50	1,65	1,75	1,75
12	»	2,04	2,30	2,60	2,60
	КМИДА	1,83	2,25	2,50	2,53
20	»	1,10	1,20	1,45	1,50
	»	2,00	2,15	2,40	2,50
8	»	1,90	2,10	2,35	2,45
	»	1,00	1,10	1,20	1,25

ным методикам. При пропускании 0,025 л. раствора нитрата таллия через ионообменную колонку, заполненную полученным ионитом, первые порции фильтрата не содержат таллия (рис. 3). При пропускании раствора со скоростью 5 удельных объемов в час емкость до проскара составляет 1,59; 1,50; 1,41 и 1,27 мг-экв/г для полимеров, содержащих элементы структур

РМИДА, ГМИДА, ПМИДА и КМИДА соответственно (матрица с 12% ДВБ); полная динамическая емкость равна 3,50; 3,30; 3,10 и 2,80 мг-экв/г соответственно.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
21 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ю. Дадабаев, А. И. Мокрышев, М. А. Милушева, Р. Ж. Хобдабергенов, В. Д. Пономарев, Цветные металлы, 3, 47, 1969.
2. J. P. Manners, K. G. Morallee, R. J. P. Williams, J. Inorg. and Nucl. Chem., 33, 2085, 1971.
3. А. Б. Даванков, Т. М. Бабчиницер, С. Я. Борзенкова, Научные доклады высшей школы, 2, 363, 1959.
4. Л. П. Беликова, Г. В. Харитонов, Труды Воронежского технологич. ин-та, 1971, вып. 2, стр. 94.
5. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Докл. АН УССР, 1963, 613.
6. Н. В. Цирульникова, В. Я. Темкина, Н. Я. Дятлова, М. Н. Русина, В. В. Жаданов, Р. П. Ластовский, Ж. аналит. химии, 15, 839, 1970.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
8. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Л. М. Дворникова, Химия и химич. технология, 14, 1690, 1971.
9. В. Г. Коевыршин, В. Д. Пономарев, Г. А. Неверова, Ж. прикл. химии, 37, 504, 1964.

УДК 541.64:532.77.546(72+811)

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

О. И. Писаренко, М. А. Лунина, Г. В. Лисичкин

Высокодисперсные металлы, стабилизированные ПАВ и высокомолекулярными соединениями, находят широкое применение в качестве катализаторов, ферромагнитных жидкостей, присадок к смазочным маслам и т. д. Стабилизация дисперсных металлов в углеводородных средах тесно связана с формированием адсорбционно-сольватных слоев на поверхности частиц [1].

Цель данной работы — исследование адсорбции на высокодисперсном железе и олове ряда полимеров различной природы из углеводородных сред и сопоставление этих данных с устойчивостью золей металлов, стабилизованных этими же полимерами.

В качестве адсорбатов-стабилизаторов были исследованы: ПС — неполярный полимер линейного строения с $\bar{M}=3,4 \cdot 10^4$ (ПС-1) и $\bar{M}=4 \cdot 10^5$ (ПС-2); полидиметилфенилсиликсан (ПДМФС) — полимер дифильной природы с $\bar{M}=10^4$; нафтенат алюминия (НА) — дизамещенное мыло, существующее в растворе в виде полимерных молекул, образованных донорно-акцепторными связями [2].

Золи железа и олова получали электроконденсационным методом [3] в углеводородных растворах ПС-1, ПС-2, ПДМФС и НА. Концентрация полимера во всех случаях составляла 0,5 вес. %. В качестве растворителей применяли толуол и циклогексан марки о.ч. Грубодисперсную фазу отделяли отстаиванием золей в течение 1 суток. Концентрацию металлической фазы определяли весовым методом. Средний размер первичных коллоидных частиц d_{cp} , определенный по данным электронной микроскопии (рис. 1), составил 30 Å для железа и 75 Å для олова. Адсорбционные измерения проводили при 25° из углеводородных сред на коагулятах металлов. (Коагуляты — осадки, образующиеся при диспергировании металла в углеводороде без стабилизатора.) Удельная поверхность коагулятов, определенная по данным низкотемпературной адсорбции аргона, составляла 16 и 9 м²/г для железа и олова соответственно. Равновесные концентрации полимеров определяли интерферометрически (ИТР-2). Время контакта металлической фазы с адсорбтивом составляло 24 часа. Проведенные предварительно контрольные измерения кинетики адсорбции показали, что адсорбционное равновесие устанавливается за более короткий срок (5–10 час.).