

после такого высушивания можно точно определить количественным измерением интенсивности полосы в ИК-спектрах.

Таким образом, нахождение точной равновесной концентрации c_b в пленке решается методом сравнительной ИК-спектроскопии [10].

Ростовский Промстройинпроект
Ростовский государственный
педагогический институт
Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию
12 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Ицко, С. А. Дринберг, Г. Е. Виноградова, Г. В. Зарецкая, А. С. Арван, С. А. Шрейнер, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 2, 49.
2. С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Г. В. Зарецкая, Г. Е. Виноградова, С. А. Шрейнер, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 2, 61.
3. Р. Г. Амбарцумян, П. И. Мченский, О. Е. Шелепин, В. Л. Шелепина, Изв. Северо-Кавказского научного центра Высшей школы, Естеств. науки, 1976, № 3, 66.
4. К. Роджерс, В сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 230.
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972.
6. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1976.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
8. О. Е. Шелепин, Б. С. Лукьянов, Материалы Второй научной конференции молодых ученых Ростовской области. Секция естественных наук, Ростов-на-Дону, 1968, стр. 147.
9. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольтке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
10. И. В. Андреева, М. И. Котов, Е. И. Покровский, Сб. докладов Всесоюзного симпозиума по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров «Спектроскопия полимеров», «Наукова думка», 1968, стр. 203.

УДК 541.64:543.422.27:546.56

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РН РАВНОВЕСНОГО РАСТВОРА НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ В КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ МЕТОДОМ ЭПР

Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш.

Ранее нами были проведены исследования состояния ионов двухвалентной меди, сорбированных на ионообменных карбоксильных катионитах из сульфатных растворов при одном значении pH 4,5 равновесного раствора [1—3]. Было показано, что при относительно малых степенях сорбции ($\leq 20\%$ от полной обменной емкости) в карбоксильных смолах как при 290° К, так и при 77° К наблюдаются анизотропные спектры (рис. 1, а), характерные для изолированных ионов меди в кристаллических полях тетрагональной симметрии с параметрами: $g_{\parallel}=2,367 \pm 0,005$; $g_{\perp}=2,05 \pm 0,005$; $A_{\parallel}=131 \pm 1$ э, а также спектры, типичные для двухъядерных комплексов (рис. 1, б), параметмы которых обусловлены образованием возбужденного триплетного состояния с $g_{\parallel}=2,36 \pm 0,005$; $g_{\perp}=2,07 \pm 0,005$; $D=0,36 \text{ см}^{-1}$ (D — параметр тонкой структуры, характеризующий расщепление уровней в локальных электрических полях осевой симметрии). Параметры этих спектров в смолах согласуются с соответствующими параметрами для кристаллических и стеклообразных мономерных и димерных соединений меди с карбоновыми кислотами. Следовательно, и строение их также аналогично. Для мономерных соединений меди две карбоксильные группы на-

ходятся в плоскости металла, а аксиальное положение могут занимать молекулы воды; в случае же димеров два атома меди связаны в пару четырьмя карбоксильными группировками и двумя молекулами воды.

Одним из важных вопросов ионного обмена является роль pH среды, из которой ведется сорбция ионов. Поэтому представляло интерес изучить влияние pH равновесного раствора на состояние ионов меди в комплексообразующих карбоксильных катионитах.

Методика получения катионитов, их основные свойства и предварительная подготовка известны [4]. Сорбцию ионов меди проводили на катионите в H-форме в статических условиях из раствора CuSO_4 . Значение pH внешнего равновесного раствора менялось от 1,5 до 5. Концентрация сорбированных ионов меди в образце не превышала 5% от полной обменной емкости. Образцы выдерживали на воздухе до постоянной массы. Спектры ЭПР воздушносухих образцов смол снимали на спектрометре JES-3BS-X в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Интегрирование первой производной спектров ЭПР при оценке их интенсивностей проводили с помощью интегратора модели JES-ID-2 и по методике, предложенной в работе [5].

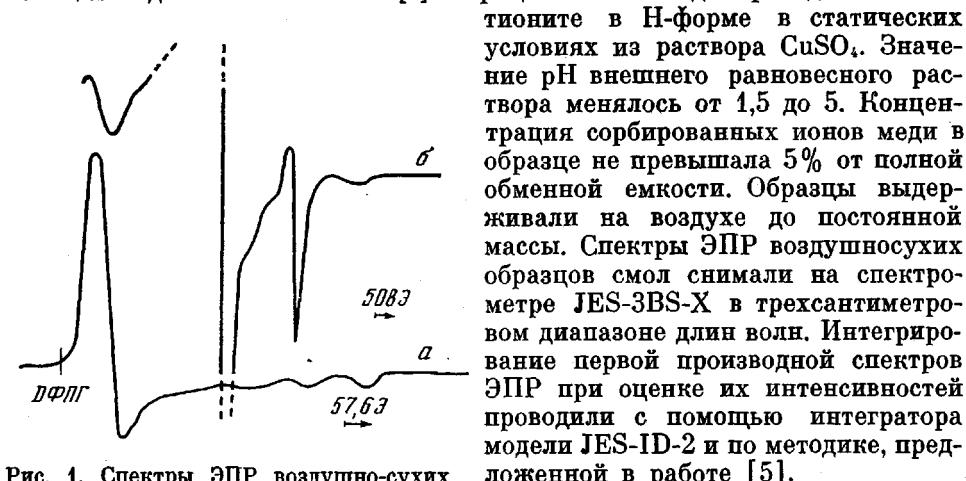


Рис. 1. Спектры ЭПР воздушно-сухих карбоксильных смол при $T=293^\circ\text{K}$ от моноядерных комплексов (а) и димерных комплексов Cu^{2+} (б) (интенсивная центральная линия принадлежит моноядерным комплексам)

изменение величины pH внешнего равновесного раствора не привело к изменению параметров наблюдаемых моноядерных и двухъядерных комплексов меди, но оказалось существенное влияние на интенсивность спектров (рис. 2, а, б). Заметим, что интенсивность спектров пропорциональна концентрации соединений меди в смоле, дающих сигналы ЭПР. Измерение интенсивности спектров ЭПР от мономерных комплексов меди, составляющих основную часть кривой поглощения, проведено относительно стандарта $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это измерение позволило определить абсолютное число спинов, т. е. их концентрацию в определенных навесках смолы, выбранных одинаковыми для всех образцов. Для димерных же комплексов измерения относительно внешнего стандарта с известным числом спинов затруднены, поэтому интенсивность определялась относительно линий димерных комплексов при начальных значениях pH (pH 2 для смолы КБ-2х7), интенсивность которых принималась за единицу. Кроме того, на рис. 2, в представлено изменение интенсивности спектров ЭПР мономерных комплексов, отнесенной к 1 мг меди, сорбированной в смоле (назовем ее удельной интенсивностью). Определяли ее путем деления абсолютной интенсивности мономерных спектров на общее количество меди, определяемое химическим путем в навеске смолы, используемой в данных измерениях (0,1218 г). Таким образом, удельная интенсивность указывает на изменение количества мономерных комплексов по отношению к общему количеству меди, сорбированной в смоле. Кривая сорбируемости меди представлена на рис. 2, г.

Кривые сорбируемости меди имеют обычный вид для слабокислых катионитов, т. е. при малых значениях pH сорбируемость меди невелика, затем в относительно узком интервале кислотности с ростом pH сорбируемость резко возрастает, а затем вновь замедляется, стремясь к своему предельному значению. Увеличение сорбируемости с ростом pH объясняется увеличением степени диссоциации карбоксильных групп катионитов [6], а положение области резкого возрастания величины обменной способ-

ности зависит от природы катионита: чем слабее его кислотные свойства, тем более высоким значениям pH соответствует подъем кривой сорбируемости. В изученных областях pH смола КБ-2х7 сорбирует медь в несколько больших количествах, чем смола КБ-4х2.

Если кривые сорбируемости отражают общую картину распределения меди в смоле в зависимости от pH, то кривые интенсивности по данным ЭПР указывают на избирательность такого распределения, т. е. в виде ка-

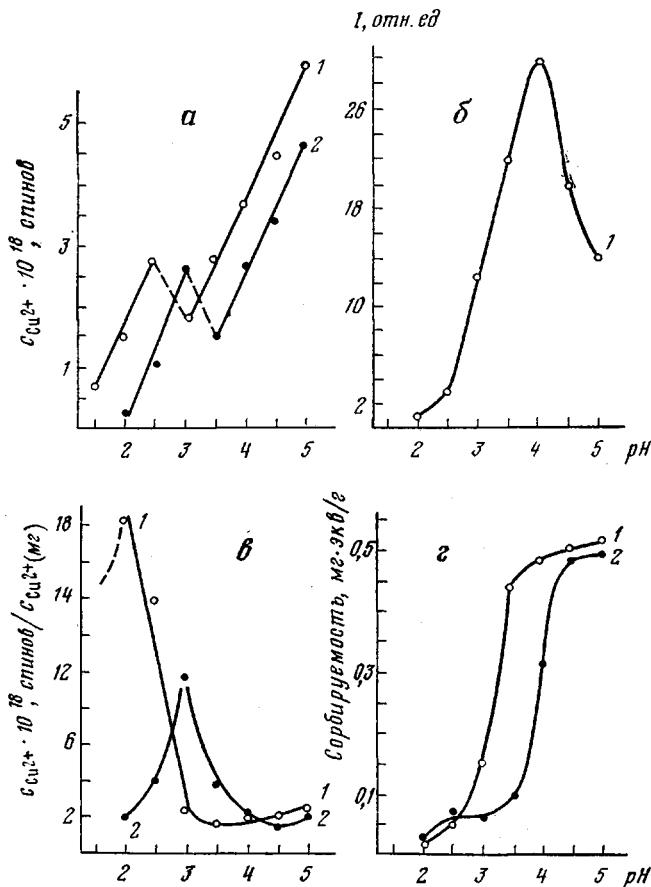


Рис. 2. Зависимость абсолютной интенсивности мономерных комплексов (а), относительной интенсивности димерных комплексов (б), удельной концентрации мономерных комплексов (в) и сорбируемости меди (г) от pH равновесного раствора в катионитах КБ-2х7 (1) и КБ-4х2 (2)

ких соединений может находиться медь в определенных областях pH. Согласно рис. 2, а количество мономерных комплексов $\text{Cu}(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ возрастает с увеличением pH почти линейно в обеих смолах, причем в смоле КБ-2х7 сорбируется больше мономерных комплексов, чем в смоле КБ-4х2. Отметим, что при pH 2,5—3 для КБ-2х7 и при pH 3—3,5 для КБ-4х2 кривые испытывают разрыв, т. е. в отмеченных узких областях pH наблюдается уменьшение образования мономерных комплексов. Эти области pH совпадают с началом интенсивной диссоциации карбоксильных группировок и увеличением общей сорбируемости меди на смоле (рис. 2, г).

Значительный интерес представляют кривые удельной концентрации мономерных комплексов в зависимости от pH равновесного раствора

(рис. 2, в). В обеих смолах эти изменения аналогичны *, но для кационита КБ-4х2 вся кривая сдвинута в сторону более высоких рН. Ясно различаются три области рН: например, для смолы КБ-4х2 при рН 2—3 относительная доля мономерных комплексов, как и общее количество меди в смоле, растет; в области рН 3—4,5 доля мономерных комплексов падает, а при $\text{pH} > 4,5$ вновь возрастает. Заметим, что значения рН, при которых наблюдается падение доли мономерных комплексов, совпадают с резким возрастанием общей сорбируемости меди в смоле, а ее последующее возрастание с замедлением роста сорбируемости меди (ср. рис. 2, в и 2, г). Относительное же содержание димерных комплексов наиболее резко растет в области предпочтительной диссоциации карбоксильных группировок, а при $\text{pH} > 4$ наблюдается уменьшение доли двухъядерных комплексов.

Таким образом, согласно наблюдаемым спектрам ЭПР основное количество поглощенной меди в изученных смолах образует моноядерные комплексы, в которых каждый ион меди связан с двумя COO^- -группами. Однако, уменьшение относительной доли моноядерных комплексов к общему количеству сорбированной меди в смоле в тех областях рН, где наблюдается интенсивная диссоциация карбоксильных группировок, а также спад в начале этой области абсолютной концентрации мономерных комплексов указывает на то, что помимо моноядерных и небольшого количества двухъядерных комплексов в матрице смолы образуются такие соединения меди, которые не дают сигнала ЭПР и в состав которых входит повышенное количество карбоксильных группировок. Мало вероятно, чтобы этими соединениями могли быть изолированные комплексы, в которых с медью связаны 3 (при бидентатной координации) или до 6 (при монодентатной координации) карбоксильных группировок, так как нет особых причин, чтобы спектры таких соединений явно не наблюдались бы. Следовательно, наиболее вероятным предположением является образование диамагнитных полиядерных соединений. В пользу этого свидетельствует также увеличение относительной концентрации димерных комплексов, в образовании которых участвуют 4 карбоксильные группы, в областях рН с усиленной диссоциацией карбоксильных групп и ее уменьшение при значениях рН, где диссоциация карбоксильных групп ослабляется. Отметим, что на образование полиядерных соединений между ионами ванадила в карбоксильных смолах указывалось также в работе [3]. Конкретный вид таких полиядерных соединений определить трудно. Это могут быть и димеры с такими величинами обменного интеграла I и параметра тонкого расщепления D , которые не дают наблюдаемых спектров ЭПР, или это будут кластерные или цепочечные соединения, в которых через мостиковые карбоксильные группы связаны сразу несколько атомов меди. В полимерные цепи могут быть также объединены и двухъядерные центры. Многоядерные paramагнитные центры легко разрушаются при гидратации смолы, так как они весьма чувствительны как к различным изменениям в полимерных цепях, возникающих, например, при растяжении матрицы смолы в процессе набухания, так и к перераспределению электронной плотности в комплексе в процессе присоединения молекул воды.

Авторы выражают благодарность В. В. Фисенко за предоставление образцов и за получение данных по сорбируемости меди в смоле.

Казанский физико-технический
институт АН СССР

Поступила в редакцию
12 XII 1978

* Левая ветвь кривой для смолы КБ-2х7 не могла быть получена в явном виде, так как химический анализ не дает надежных количественных данных для содержания меди в матрице смолы при $\text{pH} 2$.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, Б. М. Козырев, И. Н. Липунов, Е. И. Казанцев, Докл. АН СССР, 219, 371, 1974.
 - Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, И. Н. Липунов, Е. И. Казанцев, Ж. теорет. и эксперим. химии, 11, 651, 1975.
 - G. P. Vishnevskaja, R. Sh. Sapkin, L. S. Molotshnikov, I. N. Lipunov, E. I. Kazantsev, Molec. Phys., 34, 1329, 1977.
 - К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, «Госхимиздат», 1960.
 - Ч. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, «Мир», 1970.
 - Е. И. Казанцев, Н. В. Сапогов, В. В. Фисенко, М. П. Ковалева, В. С. Гузик, Иониты, их свойства и применение, Труды Уральского политехн. ин-та, Свердловск, 1970, стр. 58.

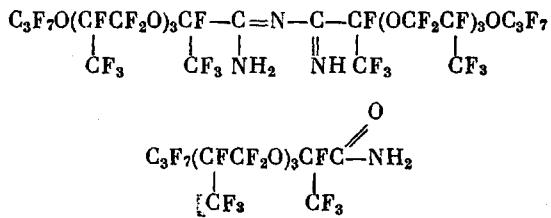
УДК 541.64:536.4

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИПЕРФТОРОКСАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВ

*Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Круковский С. П.,
Пономаренко В. А.*

Ранее нами было установлено [1] что термостойкость линейных полиперфтороксаалкилентриазинов существенно зависит от содержания в них дефектных звеньев. При минимальном содержании последних термостабильность этих полимеров будет сравнима с термостойкостью соответствующих модельных триазинов. С этой целью нами были проведены термогравиметрические исследования ряда линейных полиперфтороксаалкилентриазинов (таблица), отличающихся друг от друга содержанием дефектных звеньев и строением элементарного звена.

Полимеры синтезировали по несколько видоизмененному методу Дорфмана и Эмерсона [2]. Количество дефектных звеньев в полимерах определяли с помощью калибровочных кривых, построенных в координатах оптическая плотность – концентрация дефектных групп, для чего использовали растворы следующих веществ:



Эти модельные соединения использовали ранее [1] для идентификации дефектных звеньев в полипицерфортриазинах.

Количество элементарных звеньев Z , на которое приходилась одна амидная или имидоиламидиновая группа, определяли по формуле

$$Z = \frac{mc}{aM_{\text{B}}},$$

где $m=44$ или 69 для определения амидных или имидоиламидиновых групп соответственно; M_{av} — молекулярная масса элементарного звена; c — концентрация полимера в $\text{г}/\text{мл}$; a — концентрация амидных (x) или имидоиламидиновых (y) групп, найденная из графиков. ИК-спектры некоторых исходных полимеров в области 1500—1800 см^{-1} представлены на рис. 1.

Термогравиметрические исследования проводили в гелии на электронных весах «Setaram» (Франция), сблокированных с хроматографом. Деление газообразных продуктов деструкции проводили на породаке Q при 60° и скорости гелия 40 мл/мин . Навески в всех случаях составляли 20 мг . Скорость нагрева образцов в град/мин^{-1} .