

мономера в бензоле пренебрежимо мала и вкладом электростатических сил можно пренебречь. Этим объясняется обогащение сополимеров звеньями МВИМС (по сравнению с начальной реакционной смесью).

Можно заключить, что влияние растворителей при сополимеризации АК и МВИМС заключается прежде всего в изменении состояния ионогенных мономеров, которые обладают различной эффективной реакционноспособностью.

Высший педагогический
институт
г. Шумен, Болгария

Поступила в редакцию
13 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 190, 112, 1970.
2. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б18, 98, 1976.
3. В. Б. Консулов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1975.
4. S. Toppet, M. Slikcx, G. Smets, J. Polymer Sci.; Polymer Chem. Ed., 13, 1879, 1975.
5. J. W. Breitenbach, F. Kauffmann, G. Zwiling, Makromolek. Chem., 177, 787, 1976.
6. В. Б. Консулов, Авт. свид. НРБ № 26096, 1978.
7. Ионы и ионные пары в органических реакциях, под ред. И. П. Белецкой, «Мир», 1975.
8. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2248, 1968.
9. A. Guyot, J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 50, 17, 1975.
10. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
11. A. Chapiro, F. D. Coldfield, J. Perichon, Europ. Polymer J., 11, 515, 1975.
12. V. A. Kabanov, D. A. Topchiev, T. M. Karaputadze, International Symposium on Macromolecular Chemistry, v. 2, Preprints, Helsinki, 1972, sect. 1, p. 509.
13. R. Kerber, H. Clamann, Makromolec. Chem., 144, 1, 1971.

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОНИТОВ С ФОСФОНОВЫМИ И НИТРОГРУППАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Шабанова Н. В., Пахомова Э. М., Смирнов А. В.,
Жаданов Б. В., Есина Г. Н., Макарова С. Б.

Модификация ионитов, выпускаемых промышленностью, — один из наиболее простых и эффективных способов повышения их селективности. Известно, что введение нитрогруппы в сульфокатиониты увеличивает их избирательность по отношению к Rb и Cs [1]. Введение нитрогруппы в фосфонокислотные кациониты существенно изменяет их свойства, повышает сорбционную емкость по ряду катионов, в том числе переходных металлов [2, 3], за счет усиления кислотных свойств фосфоновой группировки.

В настоящей работе исследованы кациониты марки КРФ-Н, полученные нитрованием стирол-дивинилбензольных фосфонокислотных кационитов КРФ как гелевой, так и макропористой структуры.

Нитрование фосфонокислотных кационитов можно проводить смесью концентрированных серной и азотной кислот [4, 5], или смесью азотнокислого калия в серной кислоте [6]. Однако в первом случае наблюдается значительная деструкция матрицы, особенно для низкосшивших сополимеров. Поэтому для проведения настоящего исследования нитросодержащие фосфонокислотные кациониты синтезировали по второму способу. Полученные кациониты с фосфоновыми и нитрогруппами были исследованы методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в области 700–2000 cm^{-1} . Образцы кационитов после измельчения в вибромельнице в течение 15 мин запрес-

Таблица 1

Отнесение основных частот в ИК-спектрах Н- и Na-форм кационита КРФ-Н

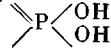
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	Литература
Н-форма кационита		
935	симметричные и антисимметричные валентные колебания Р—ОН-связей группы	
998		[7, 8]
1140	плоскостные скелетные колебания бензольного кольца с сильным участием заместителя	[9]
1140–1210	валентное колебание Р=О с водородной связью	[6]
1350, 1530	симметричные и антисимметричные валентные колебания NO_2 -группы	[6]
1610	скелетное валентное колебание бензольного кольца $\text{C}=\text{C}$	[9]
1640	ножничное колебание молекул воды	[9]
1710	колебание H_3O^+	[10]
Ди-Na-форма кационита		
970	симметричное и антисимметричное валентное колебание выровненных связей Р…О группы PO_3^{2-}	[9]
1070		

Таблица 2

Характеристика кационитов КРФ-2n и КРФ-2n-N *

Кационит	Элементный анализ, %				Полная обменная емкость по 0,1 н. NaOH , мг-экв/г	Коэффициент набухания в воде, мл/мл		
	вычислено		найдено			Н-форма	На-форма	
	P	N	P	N				
КРФ-2n	16,8	—	16,5	—	9,0	2,3	4,0	
КРФ-2n-N	13,5	6,0	13,0	5,7	6,7	4,0	6,0	

* 2n — обозначает, что в полимерной матрице содержится 2% n-дивинилбензола.

совывали в таблетки с КBr (5 мг на 500 мг КBr). Кационит в Na-форме получен в статических условиях насыщением из 0,1 н. раствора NaOH. Образцы кационита, содержащие никель, железо и бериллий, получены в тех же условиях из 0,1 н. растворов их нитратов.

Наличие нитрогруппы в кационите КРФ-Н подтверждено появлением в ИК-спектре двух интенсивных полос поглощения нитрогруппы с максимумами при 1350 и 1530 см^{-1} (рис. 1, табл. 1) [7] и результатами элементного анализа (табл. 2).

ИК-спектры образцов, полученных при насыщении Н-формы кационита КРФ-Н ионами различных металлов, незначительно отличались как от ИК-спектра Н-формы исходного кационита, так и друг от друга. Аналогичные результаты получены для фосфоновокислотных кационитов [11–13]. Этот факт можно объяснить тем, что лишь небольшая доля фосфоновых групп кационита в Н-форме взаимодействует с катионами металлов и переходит в монопротонированную форму $-\text{PO}_3\text{H}^-$ в кислой среде. Поэтому в ИК-спектрах образцов кационита, содержащего сорбированные катионы металлов, как и в спектрах Н-формы кационита, наблюдаются главным образом полосы группы PO_3H_2 (табл. 1).

Насыщение кационита КРФ-Н ионами никеля, бериллия и железа проводили из его ди-Na-формы. На рис. 2 приведены ИК-спектры полученных образцов.

Введение иона никеля в кационит приводит к небольшому смещению полосы антисимметричных валентных колебаний группы PO_3^{2-} в длинно-

волновую область, что можно объяснить взаимодействием катиона никеля с фосфоновой группой по ионному механизму. В случае насыщения катионита бериллием в ИК-спектре наблюдаются значительные изменения: исчезает полоса 970 см^{-1} ($\nu_{\text{PO}_2^{2-}}$) и появляется широкая полоса с максимумом 1090 см^{-1} . Подобная полоса наблюдалась в ИК-спектрах комплексо-

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — фосфонокислотный катионит КРФ- $2n$ в Н-форме; 2 — катионит с фосфоновыми и нитро-группами КРФ- $2n$ -N в Н-форме

Рис. 2. ИК-спектры катионита КРФ- $5n$ -N:

1 — в динатриевой форме; 2 — в Ni^{2+} -форме; 3 — в Be^{2+} -форме; 4 — в Fe^{3+} -форме

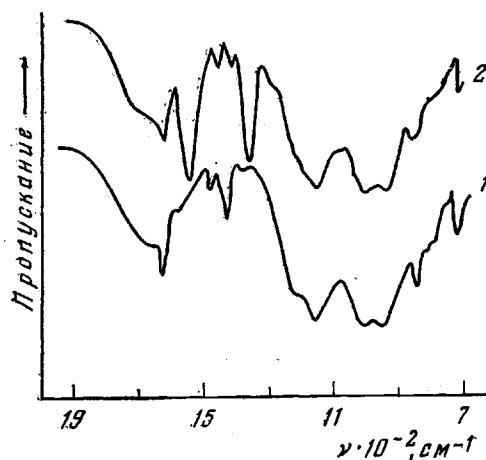


Рис. 1

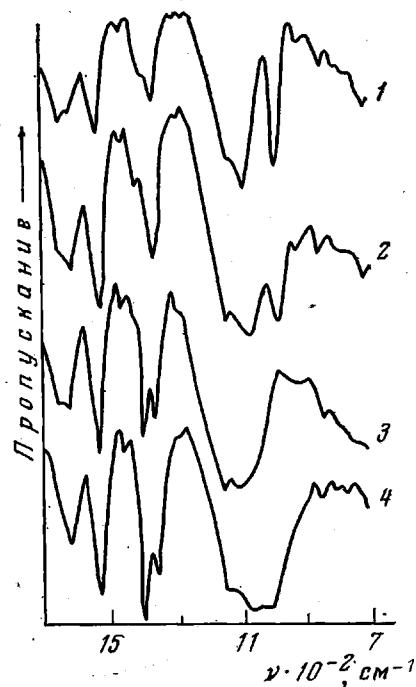
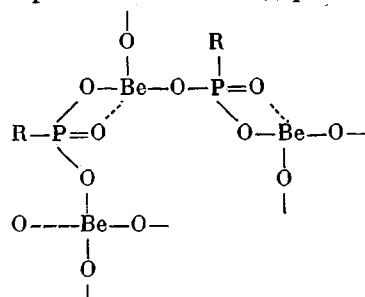


Рис. 2

натов бериллия с нитрилоторниметилфосфоновой кислотой (НТФ) и была отнесена к колебаниям $\nu_{\text{P-O}}$ [14].

По-видимому, способ координации бериллия с фосфоновыми группами катионита КРФ-Н аналогичен способу координации ионов Be^{2+} [14] с НТФ, что может привести к образованию «полиядерных» комплексов типа



Наиболее существенные изменения наблюдаются в ИК-спектре катионита, насыщенного ионами железа. В спектре исчезает максимум 970 см^{-1} и появляется очень широкая полоса $1010-1070 \text{ см}^{-1}$, обусловленная, по-видимому, наложением нескольких полос. Эти полосы относятся к валентным колебаниям фосфоновых групп, координированных с различными гидролизованными формами железа, так как железо существует в виде гидроксокомплексов даже в растворах $0,1-0,3$ н. азотной кислоты.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реактивов и особо
чистых химических веществ

Поступила в редакцию
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rather, I. Itchake, D. H. Kohn, J. Appl. Chem., 18, 2, 1968.
2. В. С. Солдатов, Г. С. Маненок, Э. М. Пахомова, В. И. Коробанова, Изв. АН БССР, серия химич., 1975, 36.
3. Э. М. Пахомова, А. Г. Блюм, О. Н. Власовская, А. В. Смирнов, С. Б. Макарова, Тезисы II Всесоюзного симпозиума по термодинамике ионного обмена, ИОНХ АН БССР, 1975, стр. 107.
4. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак. Авт. свид. 280841, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
5. Пат. Японии, 49-18719. 1974.
6. Ю. А. Лейкин, С. Б. Макарова, А. В. Смирнов, А. П. Поликарпова, В. Я. Семених, Э. М. Пахомова, Г. И. Корельская, Г. И. Ильинский. Авт. свид. 568263, 1974.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. L. C. Thomas, R. A. Chittendeh, Spectrochim. Acta, 20, 467, 1964.
9. L. C. Thomas, R. A. Chittendeh, Spectrochim. Acta, 20, 489, 1964.
10. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», 1972.
11. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 12, 1480, 1970.
12. Э. А. Чувелева, Н. К. Юфряткова, П. П. Назаров, К. В. Чмутов, Ж. физ. химии, 28, 93, 1972.
13. Т. В. Мекабишивили, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1970.
14. Л. В. Никитина, Кандидатская диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.

УДК 541.64:536.4

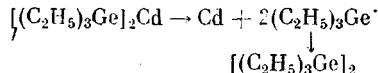
ВЛИЯНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

**Эльсон В. Г., Семчиков Ю. Д., Хватова Н. Л.,
Бычков В. Т., Титова С. Н., Разуваев Г. А.**

В работах Гладышева с сотр. [1–4] предложен метод «нецепного ингибирования» термоокислительной деструкции термостойких полимеров, основанный на связывании кислорода высокоэффективными акцепторами, например частицами металлов, образующихся в полимере при распаде заранее введенных солей. В частности, было показано, что дисперсии металлов повышают на 20–30° температуру начала интенсивного распада полиорганосилоксанов [5]. Температура разложения используемых органических солей Fe, Ni, Co, Cu около 200–300°, поэтому данный метод применим лишь к термостойким полимерам.

Представляло интерес выяснить эффективность метода «нецепной» стабилизации в приложении к полимерам винилового ряда. Очевидно, для этого необходимы соединения, разлагающиеся с выделением металла при температурах, существенно меньших температур разложения указанных полимеров. В данном отношении представлялся перспективным бис-(триэтилгермил) кадмий (БГК), впервые синтезированный Разуваевым с сотр. [6].

БГК – жидкость, интенсивный распад которой идет при температуре ниже 100° по схеме



Синтез Cd-наполненных полимеров осуществляли следующим образом. В мономер метилметакрилат или стирол, содержащий в качестве инициатора 0,5 вес.% ДАК, вводили БГК при остаточном давлении 10^{-2} тор. Полимеризацию проводили в ампулах при 70°. В процессе полимеризации в результате распада БГК образуется металлический Cd с размером частиц 1–6 мкм (метод электронной микроскопии, прибор «Tesla BS242»). Для определения характеристической вязкости ПММА об-