

единения, приводит к повышению ДЭ. Однако и в этом случае ДЭ возрастает в большей степени при считывании излучением Не—Не лазера.

Увеличение вклада фазовой составляющей в голограмму обусловлено развитием процесса образования ПСС. При этом уменьшается поглощение света в области поглощения соединения, образующегося при фотолизе комплекса с переносом заряда ДФПА с СВг₄ (рис. 1, кривая 3). Более эффективный рост фазового вклада при считывании голограммы излучением Не—Не лазера объясняется более значительным уменьшением поглощения в этой области ввиду того, что в области $\lambda=440$ нм наряду с поглощением соединения I, имеет место и существенный вклад поглощения КПЗ [1] (λ_{\max} 400 нм). Это и обеспечивает больший вклад фазовой составляющей в голограмму при считывании Не—Не лазером.

Из рис. 3 следует, что голографическая чувствительность слоя возрастает как с увеличением концентрации КПЗ, так и с увеличением толщины слоя, что объясняется повышением эффективности поглощения записывающего излучения.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что светочувствительные слои на основе ДФПА могут быть использованы для голографической записи информации, а образующиеся ПСС обеспечивают значительный вклад в ДЭ фазовой составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпачева Г. П., Хорошилова В. В., Давыдов Б. Э. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 3, с. 249.
2. Давыдов Б. Э., Карпачева Г. П., Хорошилова В. В., Ванников А. В., Гришина А. Д., Чернов Г. М. А. с. 934440 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1982, № 21, с. 220.
3. Гришина А. Д., Ванников А. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 8, с. 1393.
4. Зайцев Б. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2759.
5. Новые материалы для оптической записи информации/Под ред. Чавчанидзе В. В. Тбилиси: Мецниереба, 1983, с. 73.
6. Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия, 1984, с. 130.
7. Parcell R. F., Pollard C. B. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 6, p. 2385.
8. Варачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение, М.: Химия, 1977, с. 140.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI.1984

УДК 541(283.12+64) : 542.954

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОВЫЕ ИОНООБМЕННИКИ

Ергожин Е. Е., Сейлханов Т. М., Уткелос Б. А.

Хелатообразующие иониты, содержащие 8-меркаптохинолиновые (тиоксикновые) группы, представляют значительный интерес благодаря селективности к ионам тяжелых металлов и большой разнице в прочности комплексных соединений с неорганическими ионами, что обуславливает простоту их хроматографического разделения [1–3]. Ранее были синтезированы такие ионообменники химической модификацией сетчатых сополимеров стирола и дивинилбензола макропористой структуры [4, 5]. Эти работы показали перспективность синтеза нерастворимых меркаптохинолиновых ионитов: селективность реагента сохраняется при его фик-

Таблица 1

Краткая характеристика продуктов поликонденсации

Ионит	Выход полимеров, %	Содержание S в продуктах, %	СОЕ по CuSO_4 , м-экв/г (pH 3,8)
Тиооксин-фенол-формальдегидный	67,3	7,31	2,36
Тиооксин-резорцин-формальдегидный	64,9	6,43	2,80
Тиооксин-пирокатехин-формальдегидный	33,2	5,21	1,68
Тиооксин-пирогаллол-формальдегидный	29,7	5,56	1,76
Тиооксин-1-нафтоль-формальдегидный	18,9	6,94	2,15
Тиооксин-2-нафтоль-формальдегидный	20,6	6,02	1,84

Таблица 2

Статическая обменная емкость (СОЕ) по ионам некоторых металлов

Ионит	СОЕ (м-экв/г) по ионам					
	Hg^{2+} (pH 2,5)	Cu^{2+} (pH 3,8)	Ni^{2+} (pH 4,7)	Co^{2+} (pH 6,6)	Zn^{2+} (pH 5,4)	Pb^{2+} (pH 4,3)
Тиооксин-резорцин-формальдегидный	2,85	2,80	2,16	2,01	1,52	1,48
Тиооксин-фенол-формальдегидный	2,37	2,36	1,84	1,78	1,21	1,06

сации на сополимерах, они устойчивы механически, химически и термически, легко регенерируются.

В настоящей работе хелатообразующие меркаптохинолиновые иониты получены в одну стадию взаимодействием тиооксина и формальдегида с фенолом, резорцином, пирокатехином, пирогаллолом или 1- и 2-нафтолями.

Меркаптохинолин использовали промышленный или получали в виде натриевой соли [6], обрабатывая хлорсульфоновой кислотой хинолин с последующим восстановлением продукта двуххлористым оловом в среде соляной кислоты; выход дигидрата тиооксина натрия после перекристаллизации из этанола составил 20% в пересчете на исходный хинолин; т. пл. 275–277° (разл.). Вычислено, %: С 49,32; Н 4,57; Н 14,61; Н 6,39. $\text{C}_9\text{N}_6\text{NSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: С 50,14; Н 4,90; С 14,53; Н 6,20.

Фенол, резорцин, пирокатехин, пирогаллол, 1- и 2-нафтоль очищали по общепринятым методикам; формальдегид использовали в виде 37%-ного водного раствора квалификации х. ч.

Поликонденсацию тиооксина и формальдегида с фенолами и нафтолями проводили в водном растворе едкого натра, интенсивно перемешивая реакционную смесь при 80–100° в течение 3–15 ч. Продукты реакции отверждали в течение 10 ч при 100–110°, дробили, отбирали фракции размером 0,10–0,25, 0,25–0,50 и 0,50–1,50 мм, промывали метанолом в аппарате Сокслета и 4%-ным раствором соляной кислоты, выдерживали в течение 24 ч в 4%-ном растворе едкого натра и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Варьированием условий проведения реакции поликонденсации 8-меркаптохинолина и формальдегида с фенолами и нафтолями найдено, что продукты с наибольшей емкостью — до 2,85 м-экв/г образуются при нагревании смеси реагентов на кипящей водяной бане в течение 4–12 ч при мольном соотношении меркаптохинолината натрия, фенола (нафтоля) и формальдегида, равном 1,0–2,0 : 1,0 : 2,5–5,0.

Уменьшение температуры реакционной среды, времени проведения поликонденсации приводит к меньшему выходу нерастворимого сетчатого

продукта. Увеличение времени синтеза более 12 ч не улучшает сорбционных свойств ионита.

Увеличение концентрации фенола (нафтола) (более 1 моля на 1 моль меркаптохинолина) и формальдегида более 5 молей (на 1 моль тиооксина) приводит к образованию продуктов с меньшей емкостью за счет уменьшения удельного числа хелатных групп в полимере и увеличения плотности спшивок, а отсюда и меньшей доступности функциональных групп.

С целью увеличения выхода нерастворимого продукта при проведении реакции использовали кислые и щелочные катализаторы. Добавление в реакционную смесь различных количеств серной, уксусной, муравьиной, щавелевой или соляной кислоты привело к тому, что степень превращения при большом времени синтеза была невысокой, полимеры имели небольшую ММ, растворялись в ДМФА и в растворах неорганических кислот. Использование в качестве катализаторов щелочей привело к образованию сетчатых полимеров с выходом до 67 %.

Полученные хелатообразующие иониты представляли собой красно-коричневые гранулы, не растворимые в концентрированных минеральных кислотах, щелочах и органических растворителях.

Нерастворимость, данные элементного анализа и способность ионообменников сорбировать ионы металлов (табл. 1) свидетельствуют о том, что меркаптохинолиновые группы образуют полимерную цепочку без участия хелатных групп, и они остаются свободными для ионов сорбируемых металлов.

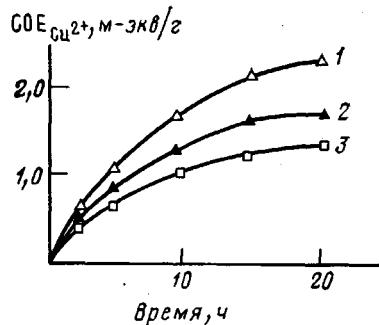
Существенное понижение выхода нерастворимого продукта при использовании в качестве спивающих агентов пирокатехина, пирогаллола и нафтола в отличие от фенола и резорцина связано, по-видимому, с меньшей их активностью в процессах электрофильного замещения.

В ИК-спектрах продуктов поликонденсации имеются полосы поглощения в области 790, 822 и 990 cm^{-1} , характерные для спектра исходного 8-меркаптохинолина [7].

Для исследования сорбционных свойств поликонденсационных ионообменников были выбраны тиооксин-резорцин-формальдегидные и тиооксин-фенол-формальдегидные полимеры, содержащие наибольшее количество хелатных групп. Изучение сорбции ионообменниками ионов некоторых тяжелых металлов из 0,1 н. растворов показало (табл. 2), что по количеству связывающихся ионов металлы располагаются в ряд: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, совпадающий с рядом прочности внутрекомплексных соединений этих металлов с тиооксином [8].

Испытание тиооксин-резорцин-формальдегидного сорбента на извлечение палладия из раствора, содержащего большой избыток ионов меди, подтвердило сохранение селективности 8-меркаптохинолина при его переводе в нерастворимое состояние: коэффициент разделения палладия и меди оказался равным 40, емкость ионита для ионов этих металлов соответственно 120 и 3 мг/г.

Исследование кинетики поглощения ионов меди тиооксин-резорцин-формальдегидной смолой из 0,1 н. сульфатных растворов показало (рисунок), что скорость насыщения ионообменников существенно зависит от величины размеров сорбирующих частиц. С увеличением размеров гранул время насыщения увеличивается. Время полного насыщения сорбентов составляет 3–5 сут.



Кинетические кривые насыщения тиооксин-резорцин-формальдегидного сорбента ионами меди. Фракции зерен с размерами: 0,10–0,25 (1); 0,25–0,50 (2) и 0,50–1,50 мм (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Савин С. Б., Урянская Н. И. Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, № 10, с. 2004.
2. Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Швеева О. П., Савин С. Б. Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, № 8, с. 1550.
3. Savvin S. B., Antokolskaja I. I., Myasoedova G. V., Bolshakova L. I., Shvoeva O. P. J. Chromatogr., 1974, v. 102, p. 287.
4. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. Киев: Наук. думка, 1983, ч. 1, с. 114.
5. Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. В кн.: Гетерогенные процессы. Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1983, с. 50.
6. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 143.
7. Банковский Ю. А., Зуйка И. В., Цируле Я. А., Цируле М. А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, № 3, с. 276.
8. Банковский Ю. А., Зарума Д. Э., Красовска М. Э. Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим., 1972, № 4, с. 436.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25.VI.1984

УДК 541.64 : 547.1'128

О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРАХ

*Шувалова Г. И., Пшеницына В. П., Пахомов В. И.,
Цветков В. Н.*

К образованию сетчатой структуры в кремнийорганических полимерах приводит ряд реакций [1], в числе которых важное значение имеет реакция между гидроксильными группами [2, 3].

Химическому взаимодействию по OH-группам предшествует образование водородных связей при сближении реагирующих групп [4], которое может влиять на ход реакции отверждения и свойства конечных продуктов.

Метод ИК-спектроскопии принадлежит к числу немногих, дающих прямую информацию о наличии водородных связей, что проявляется в смещении и уширении полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области 3600–3200 см⁻¹ [5].

В настоящей работе проведено исследование ИК-спектров кремнийорганических олигомеров с целью изучения поведения гидроксильных групп и роли водородных связей в ходе реакции отверждения.

Исследовали промышленные партии полиметилсиликсанового олигомера КМ-9К (ТУ 6-05-101-20-78) и полиметилфенилсиликсанового олигомера МФ-50М (СТП-211-6-78). Олигомеры имели следующие характеристики. КМ-9К: определяемая эбуллиоскопическим методом $M=1500$, содержание OH-групп (по Фишеру) 2,31%, время желатинизации на полимеризационной плитке при 473 К 90 с; МФ-50М: $M=3800$, содержание OH-групп 2,26%, время желатинизации 300 с.

Образцы для снятия спектров готовили в виде пленок, нанесенных из раствора олигомера в бутилате на призму из КВг, сушили на воздухе 1 ч и затем снимали ИК-спектры как в исходном состоянии, так и после отверждения пленки при 523 К в течение 1,5 и 3 ч (первая серия опытов). Во второй серии опытов пленки прогревали при 423–463 К в течение 10–200 мин, снимали ИК-спектры после каждого