

УДК 541.15:541.183.12

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

E. V. Егоров

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Мембранны	1270
2. Смолы	1277
3. Волокна, ткани, бумаги	1279
4. Минерально-органические сорбенты	1281

Синтез ионообменных материалов под действием ионизирующих излучений является одним из немногих радиационно-химических процессов, нашедших в настоящее время определенное практическое применение. Так, в результате радиационной прививки некоторых мономеров на различные полимеры-носители¹⁻⁹ получены гомогенные ионообменные мембранны. Эти мембранны имеют существенные преимущества перед синтезированными обычными химическими способами. Кроме того, иониты, полученные радиационным путем, в ряде случаев не только лучше, но и дешевле обычных стандартных ионообменников¹⁰.

В последнее время методы радиационной полимеризации, сополимеризации и прививки получили достаточно широкое распространение, так как они дают возможность синтезировать материалы, отличающиеся от обычных высокой степенью чистоты, повышенными физико-механическими показателями и другими цennыми эксплуатационными свойствами.

Радиационная прививка обеспечивает в некоторых случаях получение привитых сополимеров, синтез которых трудно или вообще невозможно осуществить обычными химическими методами. Из таких сополимеров могут быть изготовлены ионообменные мембранны с высокой механической прочностью, селективностью и низким электросопротивлением. Все это вместе взятое обуславливает значительный интерес к проблеме радиационного синтеза ионитов, успехам, достигнутым в этой области, и путем ее дальнейшего развития.

1. МЕМБРАНЫ

Большинство ионообменных мембранны изготавливают на основе привитых сополимеров, поэтому целесообразно кратко рассмотреть радиационно-химические способы их получения, а также преимущества и недостатки привитых сополимеров, синтезированных под действием излучения, по сравнению с обычными.

Существуют следующие основные радиационно-химические методы синтеза привитых сополимеров¹¹⁻²⁶: а) непосредственная прививка при облучении системы полимер — мономер; б) прививка на облученный в вакууме полимер при последующем контакте его с мономером; в) прививка на облученный на воздухе полимер при нагревании его в среде мономера; г) межмолекулярное сшивание двух полимеров, находящихся в твердом состоянии, расплаве или растворе; д) прививка при облучении эмульсий или суспензий, в состав которых входят два полимера или по-

лимер и мономер; е) прививка под действием локализованного нейтронного излучения.

Следует отметить, что в результате синтеза по любому из приведенных выше методов наряду с привитыми сополимерами образуются и блок-сополимеры. Однако, как правило, их относительное количество весьма незначительно; кроме того, часто не представляется возможным провести между ними четкое номенклатурное разграничение^{12, 17}. Сепарация привитых и блок-сополимеров также связана с большими методическими трудностями²⁷.

Эффективность радиационной прививки определяется многими факторами, такими как природа полимеров и мономеров, интегральная доза, мощность дозы, температура, размер облучаемых образцов, степень кристалличности, фазовое состояние полимеров, скорость диффузии мономеров в полимерах, совместимость полимеров, входящих в состав привитых сополимеров, способность полимеров к набуханию в мономерах и т. д. Зависимость скорости образования привитых сополимеров от перечисленных выше условий настолько сложна и многообразна, что целеусообразно указать лишь на некоторые наиболее общие закономерности, которые могут оказаться полезными при рассмотрении вопросов, связанных с радиационно-химическим синтезом ионообменных мембран.

Синтез привитых сополимеров по методу (а) является в настоящее время наиболее распространенным. Эффективность прививки в этом случае определяется в первую очередь величиной G_p/G_m (где G_p и G_m — выходы радикалов при облучении полимера и мономера соответственно). Чем больше эта величина, тем меньше образуется гомополимера. В этом отношении наиболее выгодной является система полиэтилен—стирол, для которой $G_p/G_m \approx 2-10$. Основным недостатком метода (а) является образование, как правило, большого количества гомополимера. Однако большая часть ионообменных мембран, полученных радиационно-химическим путем, синтезирована именно этим методом.

Одной из разновидностей метода (а) является парофазная радиационная прививка, при которой не образуется большого количества гомополимера²⁸⁻³⁷. Этот способ, кроме того, позволяет эффективно осуществлять прививку, даже когда величина G_p/G_m меньше единицы. Метод парофазной радиационной привитой полимеризации полностью исключает вероятность капиллярной конденсации в порах и поэтому дает возможность проводить прививку не только на органические полимеры, но и на неорганические подложки-носители²⁸⁻³⁴.

При прививке по методу (б) гомополимер практически не образуется, однако скорость прививки невысока, так как большая часть макрорадикалов гибнет при нагревании, не успевая инициировать реакцию привитой полимеризации. Этот метод, как правило, редко используют для получения ионообменных мембран.

Метод (в) обычно применяют для поверхностной прививки. Однако используя достаточно тонкие пленки и невысокие мощности доз облучения, можно ввести кислородсодержащие группы практически по всему объему полимера, и таким образом обеспечить более или менее равномерную прививку. К недостаткам метода следует отнести некоторое ухудшение физико-механических свойств полимера-носителя при радиационно-химическом окислении его, а также образование значительного количества гомополимера, обусловленное радикалами ·OH, возникающими при термическом распаде полимерных гидроперекисей. Правда, можно избежать образования гомополимера, проводя разложение гидроперекисей и прививку в присутствии солей закисного железа³⁸. В этом случае не образуется радикала ·OH, инициирующего гомополимеризацию:



Метод (в) довольно часто применяют для получения ионообменных мембран.

Метод (г) обычно характеризуется низким выходом блок- и привитых сополимеров и связан с большими методическими трудностями. Этот метод пытались применить для синтеза ионообменных мембран^{26, 39, 40}, однако, из-за высоких интегральных доз (500 Мрад) и большой хрупкости такие материалы существенно уступали мембранам, полученным по методам (а) или (в).

Для методов (д) и (е) характерна, как правило, высокая селективность процесса образования привитых (блок) сополимеров, сопровождающегося в большинстве случаев лишь незначительным образованием гомополимеров. Тем не менее они практически не нашли применения не только в синтезе ионообменных мембран, но и вообще в химии привитых сополимеров из-за значительных экспериментальных трудностей.

Существенное значение для качества мембран, полученных радиационно-химическим путем, имеет вопрос образования химических связей в процессе прививки. Основной метод определения наличия привитых сополимеров заключается в экстракции гомополимеров подходящими растворителями. Однако при тесном переплетении молекулярных цепей двух различных полимеров вымывание одного из них может не происходить⁴¹. На этом основано получение интерполимерных (внутриполимерных) мембран, нашедших довольно широкое применение в лабораторных исследованиях^{42–44}.

Более надежным способом идентификации привитых сополимеров является фракционное осаждение отдельных компонентов из растворов, содержащих смесь гомополимеров и привитых сополимеров^{45, 46}. Такой способ был применен для доказательства образования системы поли(этилен-пр-стирол), на основе которой в дальнейшем были получены мембранны с группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами⁴⁷. Кроме фракционного осаждения и избирательной экстракции могут быть применены^{48, 49}: фракционное растворение, избирательное осаждение, турбидиметрическое титрование, адсорбционная хроматография и элюирование, ультрацентрифугирование и др. В подавляющем большинстве работ по радиационно-химическому синтезу ионообменных мембран эти методы не применяли, и наличие привитых сополимеров устанавливали, как правило, лишь на основании данных по избирательной экстракции.

Для определения наличия химической связи в привитых сополимерах можно в некоторых случаях, по-видимому, воспользоваться методом радиотермолюминесценции^{50–52}.

Качество мембран, изготовленных на основе привитых сополимеров, должно быть выше, чем у мембран, изготовленных из смеси гомополимеров. Такие мембранны имеют лучшую гомогенность и однородность состава, повышенную химическую стойкость и механическую прочность, более высокие ионообменные и электрохимические характеристики. При одном и том же количестве привитого полимера свойства системы и, в частности, ее гомогенность будут, как правило, выше в случае более коротких привитых цепей. Неоднородность является одним из основных недостатков ионообменных мембран, синтезированных на основе привитых сополимеров.

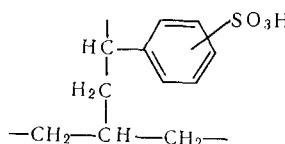
Распределение привитого полимера в объеме полимера-носителя может быть оценено с помощью микрона интерферометрического метода⁵³. Следует отметить, что улучшение свойств мембран, синтезированных радиационно-химическим путем, и более высокая однородность их по сравнению с обычными мембранами могут быть обусловлены большей

вероятностью образования истинно привитых сополимеров при облучении, чем при химическом инициировании.

Как уже отмечалось, основным недостатком мембран, как обычных, так и синтезированных под действием облучения, является неоднородность состава. Это может быть обусловлено наличием аморфных и кристаллических участков, участков с различной степенью ориентации, а также разнообразными надмолекулярными структурами полимеров, на которых проводят прививку. Такие важные факторы, определяющие эффективность привитой полимеризации, как выход радикалов, набухание, скорость диффузии мономеров, константы скорости реакции обрыва растущих полимерных цепей и некоторые другие существенно различны в кристаллических и аморфных областях. Следует отметить, что в большинстве случаев скорость прививки на аморфизированные образцы полимеров высока, и получающиеся сополимеры достаточно однородны, однако низкие, как правило, физико-механические свойства этих продуктов препятствуют их широкому использованию. Степень кристалличности может изменяться в ходе прививки; например, с увеличением количества привитого полимера она иногда уменьшается⁵⁴. По-видимому, для каждой конкретной системы существует определенная степень кристалличности, при которой получают мембранны с оптимальными физико-механическими и электрохимическими свойствами. Исследования в этом направлении находятся в самой начальной стадии.

Необходимо отметить, что при введении ионообменных групп в привитой сополимер неоднородность его может увеличиться. Образование в мембранных гидрофильных и гидрофобных участков сопровождается частичным расслаиванием, уменьшением селективности и повышением водопроницаемости мембран. Однако вероятность этого нежелательного процесса значительно меньше в случае мембран, полученных радиационно-химическими методами, что обуславливает их высокие эксплуатационные показатели.

Наибольшее количество исследований, посвященных радиационному синтезу катионаобменных мембран, выполнено при использовании системы поли(этилен-пр-стирол). При непосредственном облучении полиэтиленовых пленок, погруженных в жидкий стирол, γ -лучами Co^{60} и дальнейшем сульфировании системы поли(этилен-пр-стирол) серной или хлорсульфоновой кислотой (с последующим щелочным омылением) получены сильнокислотные гомогенные мембранны^{9, 40, 47, 55-64}, имеющие, по-видимому, следующее строение:



Эффективность прививки значительно повышается в случае предварительного вакуумирования системы полиэтилен — стирол^{40, 57} или облучения ее в атмосфере азота^{47, 56}.

В ряде работ^{7, 9, 40, 56} было показано, что оптимальное количество полистирола в привитом сополимере не должно превышать 20—40 вес. %. Мембранны, содержащие более 50 вес. % полистирола, несмотря на низкое удельное объемное электросопротивление, слишком хрупки и непригодны для длительной эксплуатации.

Для получения сополимеров с высоким содержанием полистирола иногда добавляют в стирол немного дивинилбензола, что резко снижает

набухание полученных мембран и улучшает их физико-химические свойства^{56, 57}.

Для получения гомогенных мембран стирол прививали на порошок, пленки или гранулы полиэтилена и подвергали затем привитые сополимеры горячему вальцеванию. Такой способ, по мнению авторов⁶², имеет определенные преимущества перед описанными выше, так как дает возможность изготавливать достаточно однородные мембранны, что весьма важно не только для радиационного, но и для обычных способов синтеза.

Во всех рассмотренных выше работах^{9, 40, 47, 55–64} облучение проводили при мощностях доз от 4 до 100 рад/сек. Интегральные дозы, необходимые для получения привитых сополимеров оптимального состава, колебались от десятых долей Мрад до нескольких Мрад.

Синтезированные мембранны имели следующие показатели: емкость 1,5–2,5 мг-экв/г; удельное электросопротивление 50–200 ом·см; селективность 97–98%; прочность на разрыв 100–200 кгс/см². Мембранны характеризовались повышенными эксплуатационными свойствами. Например, расход энергии при обессоливании воды методом электродиализа в случае мембранны, полученных радиационным путем

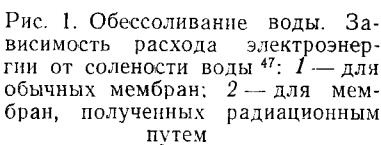


Рис. 1. Обессоливание воды. Зависимость расхода электроэнергии от солености воды⁴⁷: 1 — для обычных мембранных систем; 2 — для мембранных, полученных радиационным путем

тродиализа в случае мембранных, полученных радиационным методом, меньше, чем в случае обычных (рис. 1).

Эффективность прививки была выше в случае полиэтилена высокой плотности^{45, 55} и при использовании более толстых пленок^{40, 45, 55, 65}. Это может быть связано с уменьшением в данных условиях константы скорости реакции бимолекулярного обрыва растущих полимерных цепей или с переходом от бимолекулярного обрыва к линейному.

Наличие в полиэтиленовой пленке стабилизатора (дифениламина) снижает выход привитого сополимера и эффективность прививки⁴⁰. Поэтому более целесообразно применение нестабилизированной полиэтиленовой пленки.

В ряде случаев добавление в стирол других мономеров, например акрилонитрила (10–20 вес. %), значительно повышает эластичность мембранных. Так, сульфомембрана, полученная на основе системы поли[этилен-пр-(стирол-ко-акрилонитрил)], эластична даже в сухом состоянии, в то время как аналогичная мембрана на основе поли(этилен-пр-стирол) может храниться только в набухшем состоянии⁵⁹.

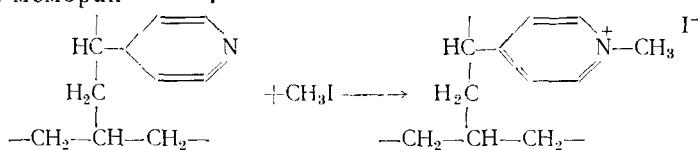
Некоторые растворители, в частности метанол, значительно повышают эффективность привитой полимеризации и дают возможность существенно снизить величины доз, необходимых для достижения оптимальной степени прививки^{59, 66}.

Ряд данных^{40, 55} указывает на повышение эффективности прививки стирола к полиэтилену с понижением температуры. Однако результаты других работ^{14, 41} свидетельствуют об обратном. Очевидно, что при получении ионообменных мембранных в каждом конкретном случае имеется оптимальная температура, определяемая многими параметрами, характерными для облучаемой системы.

На основе систем поли(этилен-пр-стирол), полученных при непосред-

ственном облучении, был синтезирован ряд анионообменных мембран, содержащих группы четвертичных аммониевых оснований^{47, 55, 56, 61, 62} или вторичные и третичные аминогруппы⁶¹. Как правило, привитой полистирол вначале хлорметилируютmonoхлорметиловым эфиром (при температуре кипения) в присутствии четыреххлористого олова в качестве катализатора, а затем аминируют при нагревании с 25%-ным раствором trimетиламина в метаноле⁴⁷. Емкость таких мембран составляет 1,5—2 мг-экв/с; удельное электросопротивление 100—200 ом·см; селективность 95—97%, прочность на разрыв 150—300 кгс/см².

Прививка на полиэтилен таких мономеров как 4-винилпиридин^{7, 56, 64} и акриловая кислота⁶⁷ дает возможность получать слабоосновные и слабокислотные мембранны. Обработка системы поли(этилен-пр-4-винилпиридин) алкилирующими агентами приводит к образованию сильноосновных мембран^{7, 56, 64}:



Для получения мембран в качестве полимеров-носителей кроме полиэтилена могут быть использованы и другие высокомолекулярные соединения. Описаны способы синтеза мембран на основе систем поли(винилхлорид-пр-стирол)⁵⁷, поли(тетрафторэтилен-пр-стирол)^{57, 61}, поли[(этилен-со-пропилен)-пр-стирол]⁵⁹, поли(тетрафторэтилен-пр-акриловая кислота)^{67, 68}, поли(тетрафторэтилен-пр-4-винилпиридин)^{67, 68}, полученных при непосредственном облучении. Когда полимер не набухает, в мономере (политетрафторэтилен-стирол), то положительные результаты дает периодическое облучение⁵⁷. Таким способом можно достичь высокой степени прививки по всему объему полимера. Непосредственное воздействие γ -лучей Co⁶⁰ на пленки политетрафторэтилена в водных растворах акриловой кислоты, содержащих FeSO₄ (ингибитор гомополимеризации), дало возможность привить 10—20 вес.% полиакриловой кислоты^{67, 68}. Такие пленки отличались хорошей гомогенностью, равномерно набухали в воде и были пригодны для использования в качестве катионаобменных мембран.

Путем прививки на полиэтиленовые пленки из паровой фазы метилметакрилата, этилакрилата и акрилонитрила, с последующим щелочным омылением эфирных и нитрильных групп до карбоксильных или в случае прививки 4-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина, с последующим алкилированием полученных продуктов, были синтезированы слабокислотные и сильноосновные мембранны, обладающие высокими эксплуатационными свойствами^{69—71}. Прививку осуществляли при комнатной температуре в отсутствие кислорода воздуха под действием γ -излучения Co⁶⁰ (мощность дозы 2 рад/сек). Дозы, необходимые для достижения значительной степени прививки, не превышали 1 Мрад. Так, для получения поли(этилен-пр-4-винилпиридин), содержащего 70% привитого поли-4-винилпиридина, достаточно облучения дозой 0,4 Мрад. Емкость такой мембраны после алкилирования составляла ~ 4 мг-экв/с⁶⁹.

Методом парофазной радиационной прививки были получены сополимеры на основе полиэтиленового порошка (100 меш), который облучали γ -лучами Co⁶⁰ (0,5 рад/сек) или потоком ускоренных электронов ($6 \cdot 10^4$ рад/сек) при 80° в присутствии паров метилакрилата, этилакрилата, 4-винилпиридина, 2-метил-5-винилпиридина, стирола и винилацетата^{72, 73}.

В случае использования γ -лучей эффективность прививки при равных дозах была выше, чем при облучении потоком ускоренных электронов. Степень прививки уменьшалась в следующем порядке: метилакрилат > стирол > этилакрилат > 4-винилпиридин > 2-метил-5-винилпиридин > винилацетат. Эти привитые сополимеры перерабатывались затем при 120° и давлении 200 кгс/см² в пленки толщиной 0,1—0,2 мм. Обработка пленок поли(этилен-пр-4-винилпиридин) и поли(этилен-пр-2-метил-5-винилпиридин) смесью $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ приводила к получению мембран типа четвертичных пиридiniumевых оснований с емкостью ~ 2 мг-экв/г. Из поли(этилен-пр-стирол) сульфированием концентрированной H_2SO_4 в присутствии Ag_2SO_4 при 30 — 100° получены мембранны сильнокислотного типа. Омыляя поли(этилен-пр-метилакрилат) и поли(этилен-пр-этилакрилат) спиртовым раствором 1 N KOH синтезируют карбоксильные мембранны. Практически во всех случаях функциональные группы привитых сополимеров почти полностью превращаются в ионообменные. Исключение составляют сополимеры с очень низким содержанием привитого полимера.

В ряде работ ^{60, 74—77} отмечено, что непосредственная прививка не дает возможности получать мембранны с высокой однородностью состава. Однородность достигается предварительным радиационным окислением полимера и последующей прививкой при нагревании *.

Для получения ионообменных мембранны применяли также метод предварительного облучения полимера в вакууме или атмосфере инертного газа с последующей обработкой облученного продукта мономером ^{60, 77, 78—80}. Так, облучение полиэтиленовой пленки γ -лучами Co^{60} в атмосфере азота (интегральная доза 0,3 Мрад, мощность дозы 60 рад/сек) и последующее нагревание ее при 40° в стироле приводит к образованию привитого сополимера, содержащего до 30% полистирола. При дальнейшей обработке этой пленки хлорсульфоновой кислотой и щелочью получают достаточно однородную мембрану с емкостью 1,6 мг-экв/г и удельным электросопротивлением 250—300 ом·см ⁶⁰. Изменяя условия облучения и прививки, можно синтезировать мембранны с разнообразными физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Для получения блок-сополимеров с целью изготовления из них ионообменных мембранны применяли также облучение ультрафиолетовым светом ^{81—83}. Так, под действием УФ лучей была проведена сополимеризация дивинилового эфира винилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой. Этот сополимер растворяли в спирте, добавляли к нему сшивающий агент (триаллилцианурат), из раствора готовили пленку, после облучения которой получали нерастворимую, но набухающую в воде мембрану (набухание 10—40%) с емкостью по Fe^{3+} 9—12 мг-экв/г ⁸². Облучение УФ светом систем, содержащих бутиловый эфир винилсульфокислоты, винилацетат и этиленгликольдиметакрилат ⁸³ или соли стирольсульфокислоты и акриловую (метакриловую) кислоту ⁸¹, дало возможность получить мембранны с высокими эксплуатационными свойствами.

Армированная гомогенная мембрана была синтезирована при облучении ускоренными электронами (доза 5 Мрад) стеклоткани, находящейся в растворе, содержащем этилацетат, полиэтилакрилат и дивинилбензол ^{9,84}. Эфирные группы омыляли растворами концентрированных щелочей.

* Однако в другой работе ⁴⁰ отмечается, что перокисный метод непригоден для получения привитого сополимера с достаточно высокой степенью прививки.

Особенно высокой механической прочностью, химической и термической стойкостью обладают мембранные, полученные при сополимеризации стирола и тетрафторэтилена^{9, 61}. Ионообменные группы в такие мембранны вводят обычными способами.

В синтезе ионообменных мембран излучение может быть применено не только для инициирования процессов привитой и блок-сополимеризации. Есть сведения, указывающие на определенную перспективность использования облучения для образования трехмерных нерастворимых структур, содержащих ионообменные группы⁸⁵. Так, облучение γ -лучами Co^{60} (доза 10 $M\text{rad}$) пленок сополимера стирола и бутадиена и последующая обработка их концентрированной H_2SO_4 приводили к получению достаточно качественных гомогенных мембран^{9, 86}. Облучение блок-сополимеров солей стиролсульфокислоты и акриловой кислоты γ -лучами Co^{60} (доза 30—150 $M\text{rad}$) и ускоренными электронами (доза 150—500 $M\text{rad}$) сопровождалось образованием нерастворимых, но набухающих мембран с емкостью 3—10 мг-экв/г⁸¹. Как уже сказано выше, синтез мембран путем облучения смеси полиэтилена и полистирола оказывается мало перспективным из-за высоких значений интегральных доз и низких физико-химических показателей мембран^{40, 87}. Такие же недостатки присущи и мембранам, полученным при сульфировании полистирольных пленок, сшитых в результате облучения⁸⁸.

Облучение гетерогенных ионообменных мембран может улучшить их свойства. Так, срок эксплуатации мембран на основе смолы КУ-2 и полиэтилена увеличивается после облучения⁴⁰. Для гетерогенных мембран, состоящих из ионообменных смол и каучуков, достаточно перспективна радиационная вулканизация, так как не требуется повышенных температур, необходимых при обычной вулканизации, в ходе которой наблюдается значительное ухудшение свойств ионообменных смол, входящих в состав мембран.

Радиационным путем можно получать мембранные, не содержащие ионообменных групп, но обладающие тем не менее весьма важными свойствами. Так радиационное сшивание поливинилового спирта или смеси поливинилового спирта с бифункциональными мономерами дает возможность синтезировать химически чистые мембранные, которые могут найти применение в биохимических процессах⁸⁹.

Из приведенных выше данных следует, что ионообменные мембранны, синтезированные под действием радиации, отличаются от обычных мембранных более однородным составом, повышенной термической и химической стойкостью, высокой механической прочностью, низким электросопротивлением, повышенной селективностью и т. д. Аналогичные выводы сделаны и в других работах^{90—94}.

2. СМОЛЫ

При синтезе ионообменных смол ионизирующие излучения применяют значительно реже, чем для изготовления ионообменных мембран, однако в этом случае использование радиации достаточно перспективно и позволяет получать иониты с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Одна из основных стадий синтеза полимеризационных ионообменных смол — реакция сополимеризации — может быть эффективно инициирована ионизирующими излучениями. Это относится, в первую очередь, к суспензионной (капельной) сополимеризации, в результате которой могут быть получены иониты правильной сферической формы и практически любой степени зернения (от 1 μ до 2 мм). Суспензионная сополимери-

ризация под действием ионизирующих излучений имеет следующие преимущества перед обычно применяемыми методами.

1. Сополимеризация может происходить при комнатных температурах и ниже, что улучшает условия теплоотвода, повышает физико-механические и физико-химические свойства сополимера, уменьшает вероятность слипания гранул, улучшает стабильность суспензий. Радиационные сополимеры стирола и дивинилбензола обладают более высокой механической прочностью и термической стойкостью, нежели обычные сополимеры⁹⁵. Так, при содержании дивинилбензола до 10 вес.% разрывное напряжение для сополимера, полученного в результате облучения, составляет 700 кгс/см², а для обычного сополимера — не более 490 кгс/см². Температура деструкции полученного при облучении сополимера на 23° выше, чем у обычного. С увеличением содержания дивинилбензола (свыше 10%) в обоих случаях наблюдается падение разрывной прочности, однако оно значительно меньше в случае радиационного способа сополимеризации.

2. Отсутствие в системе инициатора сополимеризации дает возможность получать сополимеры высокой степени чистоты. Применение ионизирующих излучений позволяет сократить число компонентов сложной реакционной смеси, содержащей обычно, кроме мономеров, инициаторы, стабилизаторы и другие вещества, затрудняющие выделение полученных сополимеров в чистом виде^{96, 97}. Это особенно важно при синтезе смол ядерного класса^{98—101} и смол аналитического назначения¹⁰¹, которые должны отличаться от обычных стандартных ионитов высокой степенью чистоты. Например, в смолах ядерного класса процент содержания примесей не должен превышать: железа — 5·10⁻³; меди — 10⁻³; свинца — 10⁻⁴¹⁰¹. К смолам аналитического назначения предъявляют еще более жесткие требования; процентное содержание примесей не должно превышать: железа — 10⁻⁴; меди — 8·10⁻⁵; никеля — 5·10⁻⁶; свинца — 2·10⁻⁵; алюминия — 1,5·10⁻³; общая зольность не выше 4·10⁻²¹⁰¹.

3. Ионизирующие излучения обеспечивают при прочих равных условиях большую степень предельного превращения, чем при использовании химических инициаторов, что, по-видимому, обусловлено увеличением подвижности сегментов макромолекул под действием радиации¹⁰². Указанное обстоятельство особенно важно при наличии в реакционной смеси значительного (>10—15%) количества сшивавшего агента, например при получении ненабухающих макропористых смол, когда при химических методах синтеза ~20—30% дивинилбензола вступает в сополимеризацию только за счет одной двойной связи¹⁰³.

Под действием ионизирующих излучений могут быть синтезированы смолы, обладающие высокоразвитой удельной поверхностью. Например, проводя радиационную сополимеризацию стирола и дивинилбензола, находящихся в гранулах силикагеля, и удаляя затем последний путем растворения в концентрированном растворе щелочи, можно получить макропористые сополимеры. При таком методе синтеза отпадает необходимость введения в реакционную смесь вспенивателей или инертных растворителей, которые обычно применяют для получения макропористых ионитов^{101—107}. Кроме силикагеля, могут быть использованы и другие пористые матрицы, химическое разрушение которых может быть осуществлено достаточно просто.

Так как под действием радиации во многих полимерах наблюдается интенсивное образование поперечных связей, облучение в некоторых случаях можно использовать вместо сшивавших агентов. Например, линейный бутадиенстирольный сополимер превращают в трехмерный нераст-

воримый продукт, действуя γ -лучами Co^{60} (доза порядка 10 $Mrad$). Дальнейшее сульфирование полученного трехмерного полимера концентрированной серной кислотой приводит к образованию сильнокислотного катионита⁸⁶. Следует, конечно, иметь в виду, что такое сшивание эффективно для систем с достаточно большой величиной $G_{\text{сшив}}$. В случае же систем с низким значением $G_{\text{сшив}}$ для получения необходимого количества поперечных связей требуется слишком большие дозы. Так для образования такого же количества поперечных связей, какое имеется в сополимере стирола, содержащем 4% дивинилбензола, необходимая доза облучения полистирола составляет $\sim 10\,000\,Mrad$, что абсолютно неприемлемо.

Ионизирующие излучения можно применять в производстве ионообменных смол не только на стадии сополимеризации. В ряде случаев облучение придает уже готовым смолам некоторые положительные свойства. Это относится прежде всего к сульфокатионитам, функциональные группы которых достаточно устойчивы к действию радиации¹⁰⁸. Например, образцы смол дауэкс-50 (2—24% дивинилбензола) и амберлит IR-120 (8% дивинилбензола), облученные γ -лучами Co^{60} (доза 10—450 $Mrad$; мощность дозы 550 $rad/\text{сек}$), оказались значительно более устойчивыми к гидролизу при высоких температурах, чем исходные образцы. Необлученные иониты при 180° теряли 25—30% серы и становились почти полностью растворимыми, тогда как после облучения устойчивость смол к гидролизу в этих условиях значительно повышалась и потеря серы снижалась до 10—15%¹⁰⁹.

Облучение оказывает определенное влияние на избирательность сорбции различных ионов¹⁰⁸. Это обстоятельство также может иметь некоторое практическое значение. Например, облученная смола КУ-2 увеличивает свою избирательность к иону цезия при обмене H^+ на Cs^+ ¹¹⁰. Аналогичное явление наблюдали и для сорбции органических соединений, например, фенола^{111, 112}.

3. ВОЛОКНА, ТКАНИ, БУМАГИ

В последнее время достаточно широкое распространение получили ионообменные волокна и ткани^{113, 114}. Эти материалы могут одновременно работать и как механические, и как ионообменные фильтры. Они особенно перспективны при технологическом оформлении непрерывных противоточных процессов¹¹⁵. Ионообменные текстильные материалы обладают таким сочетанием свойств, которое в ряде случаев позволяет отдать им предпочтение перед обычными смолами¹¹⁶. Они имеют более развитую поверхность, чем гранулированные смолы, в результате чего ионообменные процессы на них протекают с большими скоростями. Использование ионообменных тканей позволяет осуществить ионный обмен на малогабаритном оборудовании типа фильтр-прессов. Это дает возможность улавливать ионы из пульпы и осуществлять механическую фильтрацию, чего практически не удается достичь на ионообменных колонках. Ионообменные ткани можно принять для изготовления каркасов гетерогенных мембранных.

Радиационно-химический метод синтеза таких материалов является, по-видимому, наиболее эффективным по сравнению с другими способами получения. Прививка из жидкой или газовой фазы на полиэтиленовые, полипропиленовые, политетрафторэтиленовые, поливинилхлоридные, полиэтилентерефталатные, целлюлозные и другие волокна акриловой и метакриловой кислот, метилметакрилата и акрилонитрила (с последующим омылением), 4-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридида

(с последующим алкилированием), стирола (с последующим сульфированием или аминированием) и некоторых других мономеров не только придает волокнам и тканям ионообменные свойства, но и в ряде случаев значительно улучшает их механическую прочность и термическую стойкость³³. Как правило, прививка на волокна идет с большими радиационно-химическими выходами; уже при дозах в 1–2 Мрад прививается несколько десятков процентов полимера, что обеспечивает получение тканей с полной обменной емкостью 1–5 мг-экв/г^{117, 118}.

Облучая на воздухе полиэтиленовые и полипропиленовые волокна при комнатной температуре и нагревая их затем с акриловой кислотой и 2-метил-5-винилпиридином получают волокна, обладающие слабокислотными и слабоосновными свойствами. Полная обменная емкость волокон, содержащих 40–50 вес.% привитых полимеров, составляет 2–3 мг-экв/г. Наличие в волокнах антиоксидантов типа замещенных фенолов и ароматических аминов снижает эффективность прививки¹¹⁸.

Прививка к полипропиленовым волокнам акриловой кислоты или акрилонитрила (с последующей обработкой щелочью) приводит к получению волокон с обменной емкостью в нейтральных растворах до 4 мг-экв/г⁷⁴.

Следует отметить, что ионообменные волокна и ткани могут быть синтезированы в результате поверхностной прививки, тогда как в случае ионообменных мембран такая прививка должна идти по всему объему облучаемого полимера.

Ионообменные целлюлозные материалы, содержащие функциональные группы, в частности различные бумаги, с успехом применяют в аналитической практике, особенно для хроматографии биохимических объектов: белков, ферментов, нуклеиновых кислот и т. д.¹¹⁹.

Путем радиационной прививки на целлюлозу различных мономеров, содержащих ионообменные группы или при последующем введении этих групп в привитой сополимер можно получать ионообменные бумаги и волокна. Следует, однако, отметить, что радиационно-химический синтез ионообменных материалов на основе целлюлозы имеет гораздо меньшее практическое значение, чем на основе синтетических волокон. Это связано с тем, что введение в целлюлозу сравнительно небольшого количества ионообменных групп (1–2 мг-экв/г) приводит к резкому увеличению ее способности к набуханию и ухудшению физико-механических свойств. Кроме того, прививка на целлюлозу различных винильных мономеров вряд ли может обеспечить получение сорбентов, обладающих преимуществами обычных ионообменных целлюлоз.

Радиационная прививка стирола на целлюлозу под действием γ -облучения с последующим введением ионообменных групп в привитой полимер обеспечивает получение ионообменной бумаги с большей радиационной стойкостью, чем исходная целлюлоза¹²⁰. Так при облучении дозой ~ 50 Мрад прочность на разрыв уменьшается у чистой целлюлозы на 83%, а у ее сополимера, содержащего ~ 35 вес.% привитого полистирола, только на 47%¹²¹. В случае прививки на целлюлозу гидрофобных полимеров, таких как полистирол или полиметилметакрилат (в количестве выше 13–20 вес.%) имеет место резкое изменение величины R_f , времени разделения и вида пятен при молекулярной хроматографии жирных кислот и красителей¹²⁰. Ионообменные бумаги могут быть изготовлены не только на основе целлюлозных материалов. Например, прививка под действием γ -лучей Co^{60} акрилонитрила и акриловой кислоты к волокнам из полипропилена дает возможность получать катионообменные бумаги толщиной 0,2 мм с емкостью 4 мг-экв/г и удельным объемным электросопротивлением 12 ом·см (в 1 N NaCl)⁷⁴.

4. МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ*

В последнее время синтезирован ряд ионообменных материалов, состоящих из неорганической подложки-носителя и органической части, содержащей различные функциональные группы, способные к обмену ионов. Такие материалы обладают некоторыми преимуществами перед обычными ионитами. Они отличаются повышенной термической и радиационно-химической стойкостью, высокой скоростью установления ионообменного равновесия, слабой набухаемостью в рабочих растворах и способностью работать как механические фильтры. К недостаткам большинства таких материалов следует отнести, как правило, плохую хи-

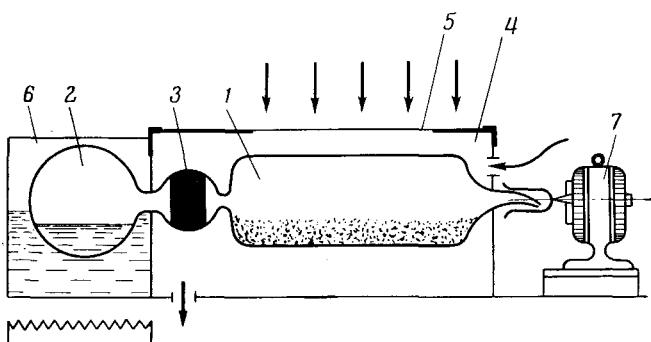


Рис. 2. Прибор для проведения процесса парофазной радиационной привитой полимеризации²⁹

мическую стойкость и более низкое, по сравнению с обычными ионообменными смолами, значение весовой обменной емкости.

Минерально-органические продукты, являющиеся основой для дальнейшего синтеза ионитов, могут быть получены химическими^{122, 123} и механо-химическими¹²⁴ способами **. Например, конденсируя дибензилдихлорсилан с гидроксильными группами силикагеля или аэросила и сульфирируя затем эти продукты, удалось получить катиониты с емкостью до 0,5 мг-экв/г¹²⁵. Из силикагеля и сульфированного бензилтрихлорсилана синтезированы катиониты с емкостью 1 мг-экв/г, устойчивые при 300° и находящие применение в качестве катализаторов¹²⁶. Взаимодействие силикагеля с некоторыми аминосиланами приводит к получению анионитов с емкостью до 0,8 мг-экв/г, устойчивых при температуре выше 200°¹²⁷.

Однако наиболее универсальным методом получения минерально-органических продуктов является радиационно-химический метод. Его можно применить для прививки на такие поверхности, которые не содержат групп, способных к конденсации. Он не требует механического дробления и позволяет проводить прививку на мелкодисперсные материалы. Наконец, при радиационно-химическом синтезе можно получать продукты с высоким содержанием органической части, что, как правило, невозможно или трудно достижимо при химическом и механо-химическом синтезах.

В ряде работ^{10, 128–131} минерально-органические иониты были получены методом радиационной парофазной привитой полимеризации. Мине-

* Ввиду того, что рассматриваемые сорбенты построены на основе искусственных неорганических материалов, правильнее было бы называть их неорганическо-органическими.

** Подробный обзор методов синтеза минерально-органических продуктов приведен в работе Морозова³⁴.

рально-органические продукты синтезировали в приборе, изображенном на рис. 2. Неорганическую подложку-носитель помещали в тонкостенную стеклянную ампулу 1, жидкий мономер — в колбу 2. Ампула отделена от колбы стеклянным фильтром 3. Прибор откачивали до остаточного давления 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в воздушный термостат 4 с окном для облучения из тонкой алюминиевой фольги 5. Колбу с мономером погружали в водяной или масляный термостат 6, в котором поддерживали температуру, определяющую давление паров мономера в системе. Прибор вращали с помощью моторчика 7. После облучения рентгеновским излучением или потоком ускоренных электронов прибор вскрывали, и гомополимер отделяли от минерально-органического продукта экстракцией подходящим растворителем. Количество привитого полимера обычно составляло 10—20 вес. %. Если привитой полимер содержал функциональные группы, способные к ионному обмену (например, в случае полиакриловой кислоты) минерально-органический ионит получали в одну стадию. В остальных случаях функциональные группы вводили в привитой полимер в результате дальнейших химических превращений. Привитой полистирол сульфировали или аминировали, привитой поли-4-винилпиридин алкилировали, полидихлорангидрид винилфосфиновой кислоты гидролизовали водой. Таким образом были синтезированы следующие минерально-органические иониты: крупнопористый силикагель — сульфированный полистирол; сульфированный полистирол; крупнопористый силикагель — аминированный полистирол; крупнопористый силикагель — алкилированный полистирол; крупнопористое стекловолокно — алкилированный полистирол; белая сажа (или аэросил) — сульфированный полистирол; белая сажа (или аэросил) — полиакриловая кислота; окись циркония — поливинилфосфиновая кислота. Ниже приведено предполагаемое строение минерально-органических сорбентов типа: крупнопористый силикагель — сульфированный полистирол и окись циркония — поливинилфосфиновая кислота:

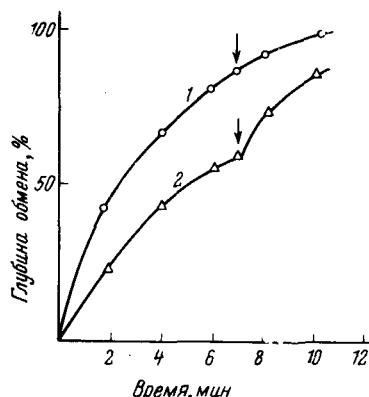
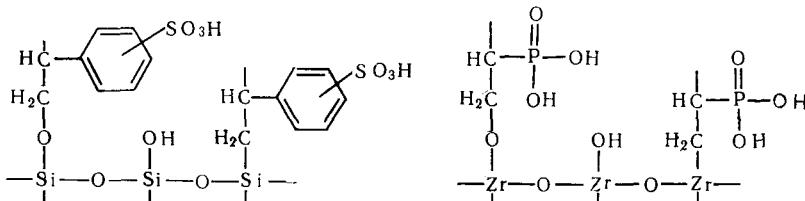


Рис. 3. Скорость обмена H^+ на Cs^{+130} . 1 — для минерально-органического ионита (крупнопористый силикагель — сульфированный полистирол); 2 — для смолы КУ-2-6. Стрелкой отмечен момент извлечения сорбентов из раствора на 12 час.

фицированный полистирол; крупнопористый полистирол; крупнопористый силикагель — алкилированный полистирол; крупнопористое стекловолокно — алкилированный полистирол; белая сажа (или аэросил) — сульфированный полистирол; белая сажа (или аэросил) — полиакриловая кислота; окись циркония — поливинилфосфиновая кислота. Ниже приведено предполагаемое строение минерально-органических сорбентов типа: крупнопористый силикагель — сульфированный полистирол и окись циркония — поливинилфосфиновая кислота:



Полученные иониты имеют емкость в нейтральных растворах 1—2 мг-экв/г, слабо набухают в воде (5—10 %) и обладают высокоразвитой удельной поверхностью (от нескольких десятков до нескольких сотен квадратных метров на грамм). Большинство из них можно использовать и как механические фильтры. Следует указать, что скорость установления ионообменного равновесия на этих ионитах обычно не лими-

тируется внутренней (гелевой) диффузией, как у обычных смол (рис. 3). Эта скорость очень высока даже в разбавленных растворах. Так, время полунасыщения (время, в течение которого реализуется 50% емкости ионита) при обмене H^+ на Na^+ в $2 \cdot 10^{-4} N NaCl$ составляет для минерально-органических ионитов несколько минут, а для смолы KY-2-6 30—40 мин. Минерально-органические иониты обладают также высокой радиационно-химической стойкостью. Так, ионит на основе системы крупнопористый силикагель—полистирол, содержащий группы $-CH_2N^+(CH_3)_3$, теряет при облучении в воде дозой 500 $Mrad$ всего лишь 40% емкости, в то время как анионит АВ-17, содержащий аналогичные группы, при такой дозе полностью утрачивает способность к ионному обмену ¹³².

Наконец, некоторые минерально-органические иониты показывают высокую термостойкость, практически сохраняя свои ионообменные свойства при температуре до 300°.

ЛИТЕРАТУРА

- К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960, стр. 146.
- Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман, Ионообменные мембранны и их применение, Госатомиздат, М., 1961, стр. 31.
- R. Roberts, Review Series No 13. Developments in the Peaceful Applications of Nuclear Energy, Vienna, IAEA, 1961, стр. 43.
- В. С. Титов, А. Б. Пашков, Хим. пром., 1962, № 12, 54.
- Radiation Effects on Organic Materials, Ed. R. O. Bolt, J. G. Garrold, N. Y.—L., Acad. Press, 1963, стр. 539.
- А. Сволов, Радиационная химия органических соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 114.
- S. Jefferson, Massive Radiation Techniques, London, George Newnes Limited, 1964, стр. 236.
- Г. Ф. Михеев, Экономическая эффективность использования радиоактивных излучений и изотопов в народном хозяйстве СССР, Атомиздат, М., 1964, стр. 122.
- Н. Я. Любман, Ф. Т Шостак, Сб. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, т. 11, Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1964, стр. 56.
- Е. В. Егоров, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР — ИРЕА, М., 1966.
- А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, Методы получения и свойства привитых и блок-полимеров, ВИНИТИ, М., 1958.
- А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, ИЛ, М., 1962, стр. 376.
- G. Odian, H. Chandler, Advances Nucl. Sci. and Technol., v. 1, Acad. Press, N. Y.—Lond., 1962, стр. 85.
- У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, ИЛ, М., 1963, стр. 145.
- А. Сволов, см.⁶, стр. 109.
- И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 290.
- Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», 1964, стр. 86.
- В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965, стр. 149.
- S. H. Rippel, V. Wuchterley, Plastics, 22, 456 (1957); 22, 503 (1957); 23, 27 (1958).
- В. И. Гольданский, Е. В. Егоров, Авт. свид. СССР № 169249 (27.4.1961), Бюлл. изобр., 6, 62 (1965).
- S. H. Rippel, Brit. Plastics, 35, 518 (1962).
- И. М. Баркалов, Химия и технол. полимеров, 1963, № 11, 3.
- U. Masaici, H. Kozuo, T. Jupiko, Kobuishi Kagaku, 20, 297 (1963).
- U. Masaici, H. Kozuo, Там же, 21, 222 (1964).
- В. И. Гольданский, В. Е. Гуль, Е. В. Егоров, Г. А. Зильберг, В. Э. Михлин, В. Г. Раевский, Высокомолекулярные соединения, Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., 1964, стр. 8.
- Р. С. Климанова, В. И. Серенков, Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 294.
- У. Насхиши, H. Sumitomo, Tech. Repts., Osaka Ind., 7, 471 (1957).
- Б. Л. Цетлин, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафикова, П. Я. Глазунов, Авт. свид. СССР № 140985 (5.1.1961); Бюлл. изобр., 1961, № 17.
- Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафикова, Л. И. Плотникова, П. Я. Глазунов, Тр. II Всес. совещ. по радиц. химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 497.

30. Б. Л. Цетлин, *Industrial Uses of Large Radiation Sources*, Vienna, IAEA, v. 1, стр. 289.
31. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, М. В. Шаблыгин, см.²⁶, стр. 131.
32. Л. И. Плотникова, Кандид. диссерт., Ин-т хим. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1964.
33. А. В. Власов, Кандид. диссерт., Всес. н.-и. ин-т искусственного волокна — ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
34. Ю. Л. Морозов, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
35. К. Синохара, Т. Такамацу, Рикагаку кэнкюсё хококу, Repts. Inst. Phys. and Chem. Res., **36**, 652 (1960); РЖХим, 1962, 8П5.
36. Т. Такамацу, Там же, **37**, 1 (1961); РЖХим, 1962, 11П25.
37. Т. Такамацу, К. Синохара, Там же, **37**, 285 (1961); РЖХим., 1963, 15C76.
38. L. Mippemeyer, J. F. A. Hazenberg, L. Callighan, S. H. Pinner, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 246 (1960).
39. V. L. Кагров, In: M. Malinsky, V. J. Serenkov, R. S. Klimanova, A. S. Freidlin, Nucleonics, **18**, 88 (1960).
40. Р. С. Климанова, В. И. Серенков, Н. С. Тихомирова, см.²⁹, стр. 501.
41. J. Silverman, S. I. Spinivasan, C. J. Phalangas, *Industrial Uses of Large Radiation Sources*. Vienna, IAEA, v. 1, 1963, стр. 245.
42. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман, см.², стр. 40.
43. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962, стр. 60.
44. Ф. Т. Шостак, С. М. Серикбаева, Тезисы докладов на совещании по производству и применению ионообменных полимеров в промышленности, М., ГОСИНТИ, 1964, стр. 19.
45. Чен, Фридландер, Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 46.
46. W. K. W. Chen, H. Z. Friedlander, J. Polymer Sci., PtC, 1964, № 4, 1195.
47. Месробян, Тр. II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избр. докл. иностранных ученых, т. 5, Атомиздат, М., 1959, стр. 621.
48. У. Бёрлент, А. Хоффман, см.¹⁴, стр. 9.
49. Р. Цереза, см.¹⁷, стр. 215.
50. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, см.²⁹, стр. 536.
51. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, В сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», М., 1965, стр. 163.
52. В. Г. Никольский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1966.
53. X. Мацую, К. Иено, М. Кондо, Кэнкю дзицуёка хококу, Electr. Commun., Lab. Techn. J., **11**, 2265 (1962); РЖХим, 1964, 12C15.
54. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, Е. Л. Баранов, ДАН, **165**, 1088 (1965).
55. Т. Утино, Х. Хани, Асахи гарасу кэнкю хококу, Rept. Res. Lab. Assachi Glass Co., **10**, 17 (1960); РЖХим, 1962, 6П178.
56. Чен, Месробян, Балланайн, Мец, Грайнс, Химия и технол. полимеров, 1958, № 1, 19; W. K. W. Chen, R. B. Mestovian, D. S. Ballantine, D. J. Metz, A. Glines, J. Polymer Sci., **23**, 903 (1957).
57. Гарды, Добо, Химия и технол. полимеров, 1960, № 5, 98; G. Hardy, J. Dobo, Chem. průmysl, **9**, 215 (1959).
58. A. S. Hoffmann, J. Polymer Sci., **34**, 461 (1959).
59. Л. Л. Кочергинская, Н. Д. Розенблум, Х. А. Стасюк, Высокомол. соед., **4**, 633 (1962).
60. E. Sporkenbach, H. Langner, L. Wuckel, Monatsber., **6**, 57 (1964).
61. J. Dobo, J. Mikes, M. Somogyi, J. Szanto, Венг. пат. 147164 (1.7.1960); цит. по РЖХим, 1962, 1Е65.
62. И. Е. Ганулевич, В. С. Титов, А. Б. Пашков, Е. Н. Краевская, Авт. свид. СССР № 148906 (3.5.1960); Бюлл. изобр., 1962, № 14, 35.
63. T. Uchino, H. Napi, Asahi Garasu Kenkyu Hokoky, **10**, 17 (1960); C. A., **56**, 10392d (1962).
64. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, «Химия», М., 1964, стр. 598.
65. D. Ballantine, P. Colombo, A. Glines, B. Manowitz, D. Metz, Brockhaven National Laboratory Report, BNL 414, T-81 (1956).
66. Plast. Technol., **9**, 53 (1963).
67. А. Шапиро, П. Зейдлер, Тезисы докладов, представленных на XX Междунар. конгресс по теорет. и прикладной химии, Секции А и В, «Наука», М., 1965, стр. 196.
68. A. Chapiro, P. Seidler, Европ. Polymer J., **1**, 3, 189 (1965).
69. М. Янагита, К. Синохара, Х. Кавабе, Яп. пат. 10993 (21.4.1961); РЖХим, 1965, 16C531П.

70. М. Янагита, К. Синохара, Х. Кавабе, Яп. пат. 11275 (14.4.1961); РЖХим, 1965, 8C528П.
71. М. Янагита, Н. Кавабе, К. Shinohara, T. Takamatsu, Sci. Papers Inst. Phys. and Chem. Res., 56, 218 (1962); РЖХим, 1964, 7C444.
72. М. Янагита, Н. Кавабе, К. Shinohara, T. Takamatsu, Sci. Papers Inst. Phys. and Chem. Res., 57, 1 (1963); РЖХим, 1964, 13C432.
73. K. Shinohara, M. Janagita, H. Kawabe, T. Takamatsu, M. Tanaka, Proc. Japan Conf. Radioisotopes, 5th, № 4, 97 (1963); Nucl. Sci. Abstr., 17, 30191 (1963).
74. Н. Д. Розенблум, Л. Л. Кочергинская, Л. Г. Житкова, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Л. В. Чепель, Ю. В. Воропаев, Х. А. Стасюк, см.²⁶, стр. 179.
75. Л. Л. Кочергинская, Н. Д. Розенблум, Х. А. Стасюк, Л. Г. Житкова, А. Х. Брегер, ЖПХ, 38, 3662 (1965).
76. Л. Вуккель, Э. Шпоркенбах, см.⁶⁷, стр. 198.
77. L. Wuckel, T. Czvikovszky, H. Heinrich, H. Langner, E. Sporkenbach, Monatsber., 6, 486 (1964).
78. Х. Хани, Т. Ухино, Яп. пат. 17637 (1961); С. А., 56, 14488q (1962).
79. D. Ballantine, J. Polymer Sci., 34, 419 (1959).
80. T. T. Jones, British Plastics, 33, 525 (1960).
81. А. Б. Сигодина, Е. П. Чернева, В. А. Каргин, см.²⁵, стр. 76.
82. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, ДАН, 144, 1307 (1962).
83. В. А. Каргин, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, К. Ш. Назырова. Авт. свид. СССР № 146039 (30.12.1960); Бюлл. изобр., 1962, № 7, 41.
84. A. Charlesby, C. H. Rippel, Англ. пат. 860495 (1961); С. А., 54, 13730a (1960).
85. P. Koltsman, Ам. пат. 3087889 (1963); С. А., 59, 1838g (1965).
86. H. Nani, H. Nishihara, Яп. пат. 14644 (1961); С. А., 56, 11830b (1962).
87. L. C. Anderson, D. A. Rorog, J. Rieke, J. Polymer Sci., 43, 423 (1960).
88. G. Schmid, XVI Intern. Kongress für reine und angewandte Chemie, Paris, 1957.
89. BNL-874, стр. 32; Nucl. Sci. Abstr., 18, 37188 (1964).
90. Англ. пат. 872217 (1957); С. А., 56, 593c (1962).
91. Англ. пат. 872218 (1957); С. А., 56, 593f (1962).
92. Англ. пат. 872219 (1957); С. А., 56, 593f (1962).
93. Англ. пат. 872220 (1957).
94. Ionenaustauscher und ihre Anwendungen, Hrsg. von Inezedy, Budapest, Akademiai Kiado, 1965, стр. 270; «Новые книги за рубежом», 1965, А, 12, стр. 96.
95. E. L. Collichman, R. F. Fisch, Nucleonics, 15, 134 (1957).
96. Н. М. d'Entaus, B. G. Gray, J. J. Martin, L. C. Anderson, Ind. a. Eng. Chem., 49, 1891 (1957).
97. Р. В. Джагапанян, В. И. Зеткин, М. Г. Филиппов, Вестник технической и экономической информации Госкомитета СМ СССР по химии, 8-9, 3 (1960).
98. J. K. Dawson, R. G. Sowden, Chemical Aspects of Nuclear Reactor, vol. 2, Water-Cooled Reactors, L., Butterworths, 1963, p. 315.
99. Г. Осборн, Синтетические ионообменники, «Мир», М., 1964, стр. 31.
100. Справочник химика, т. 4, «Химия», М.—Л., 1965, стр. 164.
101. Каталог, Bio-Rad Laboratories, Ion Exchange, May, 1965.
102. В. И. Гольданская, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егоров, Г. В. Королов, В. Б. Рапопорт, ДАН, 160, 646 (1965).
103. И. Сайдл, Я. Малинский, К. Душек, Пластмассы, 1963, № 12, 7.
104. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Апотова, см.⁴⁴, стр. 4.
105. Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, Т. И. Давыдова, Н. Б. Скальская, см.⁴⁴, стр. 7.
106. R. Kipip, Проспект фирмы «Amber-Hi-Lites», № 80 (1964).
107. Б. Н. Ласкорин, А. И. Южин, Л. А. Стрелков, Ионный обмен и хроматография (рефераты и краткие сообщения), Воронеж, Изд. ВГУ, 1965, стр. 95.
108. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы, Атомиздат, М., 1965, стр. 126.
109. D. A. Guthrie, D. M. Young, Ам. пат. 2836553 (1958); С. А., 52, 20779g (1958).
110. Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, В. Н. Крупнова, Тр. Ташкентской конфер. по мирному использованию атомной энергии, т. 1, Изд. АН УзбССР, Ташкент, 1961, стр. 313.
111. О. Р. Скороход, И. Б. Станкевич, см.⁴⁴, стр. 30.
112. О. Р. Скороход, Л. М. Овсянко, ЖФХ, 34, 2553 (1965).
113. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 2, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 253, 275.
114. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, А. Д. Грановская, см.¹⁰⁷, стр. 56.
115. Ф. Гельферих, см.⁴³, стр. 21.

116. Л. А. Вольф, А. И. Мес, С. А. Инкина, ПЖХ, **35**, 2947 (1962).
117. З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ю. Г. Кряжев, У Жун-жуй, Авт. свид. СССР № 160267 (23.10.1962).
118. У Жун-жуй, Х. А. Стасюк, Л. А. Кочергинская, Н. Д. Розенблум, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Химич. волокна, **1963**, № 5, 12.
119. Е. Г. Давидова, В. В. Рачинский, Усп. химии, **34**, 253 (1965).
120. J. R. A. Anderson, S. Dillis, J. L. Gaggett, E. C. Martin, Nature, **201**, 772 (1964).
121. А. А. Гулина, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., **8**, 291 (1965).
122. И. Е. Неймарк, В сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 5.
123. С. И. Кольцов, В. Б. Александровский, Силикагель, его строение и свойства, Госхимиздат, Л., 1963.
124. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **1**, 1713 (1959).
125. В. М. Чертов, Кандид. диссерт., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1962.
126. F. Wolf, H. Beuer, U. Hädicke, J. prakt. Chem., **24**, 154 (1964).
127. F. Wolf, H. Beuer, U. Hädicke, Там же, **24**, 158 (1964).
128. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Д. Р. Разгон, Б. Л. Цетлин, ДАН, **146**, 1360 (1962).
129. Е. В. Егоров, Ю. Л. Морозов, П. Д. Новиков, С. Р. Рафиков, Г. Г. Рябчикова, Б. Л. Цетлин, см.²⁶, стр. 168.
130. Е. В. Егоров, Ю. Л. Морозов, А. И. Хомутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2071.
131. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, см.¹⁰⁸, стр. 29.
132. М. Д. Калинина, Н. И. Николаева, М. В. Гурьев, Н. Н. Туницкий, Атомная энергия, **16**, 245 (1964).

Всесоюзный н.-и. ин-т
химических реактивов
и особо чистых
химических веществ,
Москва