

УДК 541.183.24 : 661.183

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Н. Г. Полянский и П. Е. Тулунов

В обзоре впервые обобщен экспериментальный материал по исследованию термической устойчивости катионообменных смол на воздухе, в воде и некоторых водных растворах, а также в органических средах. На основании имеющихся данных сделаны выводы о влиянии различных факторов на термическую устойчивость катионитов и о природе процессов, обуславливающих уменьшение их обменной емкости. Особое внимание обращено на существование внутренней связи между термической устойчивостью и каталитической активностью ионообменных материалов.

Библиография — 235 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2250
2. Методы изучения устойчивости ионообменных материалов	2251
3. Термическая устойчивость катионообменных смол в газообразных и парообразных средах	2254
4. Термическая устойчивость катионитов в воде и водных растворах	2259
5. Термическая устойчивость сульфокатионитов в органических средах	2266

1. Введение

Воздействие нагревания^{1,2}, облучения³ и окислителей⁴ на карбоцепные полимеры часто вызывает необратимые химические изменения в их макромолекулах, обусловленные разрывом прочной связи C—C и протеканием процессов деструкции.

В ионообменных материалах (ионитах и мембранах) наряду с карбоцепными содержатся и гораздо менее прочные связи функциональных групп с полимерной матрицей (C—N, C—S, C—P и т. д.). Именно поэтому главным вопросом термической, химической и радиационной устойчивости ионообменных материалов является поведение функциональных групп — носителей ионообменных и электрохимических свойств в заданных условиях.

Значение рассматриваемой проблемы целиком определяется неизбежностью термической обработки ионитов и мембран в процессе их синтеза и исследования физико-химических свойств. В ряде реальных случаев практического использования иониты подвергаются одновременно термическому, химическому и радиационному воздействию.

При высокой температуре поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом возможно снижение обменной емкости сульфокатионита вследствие десульфирования⁵, образования сульфонов и взаимодействия сульфогрупп с формальдегидом⁶, а также частичное разрушение трехмерной структуры полимера и окисление продуктов деструкции серной кислотой⁷. При получении сульфокатионитов на основе полистирола и формальдегида⁸ или винильных полимеров⁹ неумеренное повышение температуры ведет к уменьшению обменной емкости.

Сушка ионитов, обычно проводимая при повышенной температуре ($\geq 100^\circ$) с целью определения физико-химических свойств^{10, 11}, подготов-

ки для хроматографических разделений^{12–17} и для синтеза гетерогенных мембран¹⁸, может сопровождаться снижением обменной емкости^{10, 18, 19} и необратимыми изменениями структуры пространственной сетки²⁰.

Большое число аналитических разделений методом ионообменной хроматографии выполняется при повышенной температуре^{21–29}. Используя обеспечиваемые этим кинетические и термодинамические преимущества, необходимо свести к минимуму химические изменения ионитов, неизбежные при неправильном выборе температурных условий разделения. Регенерацию отработанных ионитов часто производят с применением нагретых растворов^{30–32}, расход которых с повышением температуры уменьшается.

По условиям технологии производства иониты часто применяют при повышенной температуре, например при доумягчении промышленных вод³³, очистке радиоактивных растворов³⁴ и в многочисленных каталитических превращениях органических веществ³⁵.

От правильного выбора ионита с безусловным учетом его термической, химической и радиационной устойчивости зависит срок его службы, а зачастую и успех проведения соответствующих процессов. Таким образом, интересы практики требуют всестороннего исследования и обобщения данных по термической, химической и радиационной устойчивости ионообменных материалов во всех типичных средах, в которых они используются. Результаты исследования радиационной устойчивости ионообменных материалов подробно описаны в монографии³⁶, а данные по термической и химической устойчивости обобщаются впервые.

2. Методы изучения устойчивости ионообменных материалов

Ионообменные материалы не являются индивидуальными веществами. Их состав и свойства зависят от чистоты исходных мономеров и условий синтеза полимера, содержания низкомолекулярных веществ в готовом продукте и способа его предварительной обработки. Поэтому для определения физико-химических свойств берут фракции ионитов определенного ситового состава, очищаемые от примесей кислотной^{37–39} или щелочно-кислотной^{40–45} обработкой, а в отдельных случаях — также промыванием органическими растворителями^{46, 47}. Подготовку ионообменных мембран обычно осуществляют аналогичными методами^{48, 49}, однако при этом следует учитывать возможность разрушения армирующей ткани⁴⁹.

Для полной характеристики ионитов и их устойчивости необходимо изучение ряда физико-химических свойств: обменной емкости, коэффициента влагоемкости, относительной набухаемости, плотности и т. д., а для мембран — дополнительно электропроводности, селективности, водопроницаемости, механической прочности, эластичности.

Важнейшей физико-химической характеристикой ионообменных материалов является полная обменная емкость. Для полифункциональных ионитов и мембран определяют также обменную емкость по отдельным функциональным группам. Однако далеко не все методы оценки обменной емкости, описанные в литературе, можно применять для изучения устойчивости ионитов и мембран.

Полную обменную емкость моно- и полифункциональных ионитов в H^+ - или OH^- -форме многие авторы рекомендуют определять статическими методами, которые сводятся к обработке навески смолы в течение определенного времени избытком стандартного раствора щелочи^{40, 45} или кислоты^{40, 50, 51} в закрытой колбе. Иногда для ускорения обмена подвижных ионов добавляют в раствор нейтральную соль³⁹.

Полная обменная емкость не является удачной характеристикой устойчивости полифункциональных ионитов, так как обычно разные типы функциональных групп отщепляются с различными скоростями, а при облучении и воздействии окислителей возможно образование карбоксильных и фенольных групп.

Самой надежной мерой устойчивости ионита под влиянием данного воздействия является потеря емкости по индивидуальным активным группам, выражаемая в *мг-экв/г* исходной смолы или в процентах от ее исходной обменной емкости, определяемая потенциометрическими^{40, 52–55}, кондуктометрическими^{56, 57} или титриметрическими^{40, 41} методами. Требуемые большого расхода времени потенциометрические методы целесообразно применять лишь для изучения механизма превращений и образования новых функциональных групп. В серийных экспериментах более целесообразно использовать экспресс-методы раздельного определения обменной емкости катионитов в H^+ -форме^{58, 59} (прямое титрование смолы в присутствии нейтральной соли), в разработке и становлении которых большая заслуга принадлежит Васильеву с сотр.^{60–66}. Значительные затруднения при раздельном определении различных по силе активных групп фосфорнокислотных катионитов⁶⁷ до сих пор не преодолены.

При оценке обменной емкости солевых форм катионитов несомненные преимущества имеют комплексонометрические^{41, 68} методы, не требующие перевода ионита в H^+ -форму.

Нельзя не отметить, что в лабораторной практике, а иногда и при изучении устойчивости ионообменных материалов нередко используют величину статической обменной емкости^{40, 49, 69, 70}, определяемую путем титрования раствора нейтральной соли, кислоты или щелочи, находящегося в равновесии с исследуемым полиэлектролитом. Статическая обменная емкость зависит от многих факторов: концентрации раствора, температуры, степени сшитости ионита и т. д., а потому не может быть критерием его устойчивости.

При определении обменной емкости ионитов в динамических условиях раствор электролита фильтруют через слой смолы с последующим титрованием в фильтрате ионов, вытесненных из активных групп^{38, 40, 41, 67, 71}. Этот метод значительно сложнее статического, он требует большого расхода реактивов, но дает ценные сведения о динамике ионообменных процессов и свойствах ионитов.

Значения обменной емкости, найденные перечисленными методами, могут отличаться от вычисленных по формуле элементарной ячейки вследствие неполного сульфирования и фосфорилирования или протекания побочных процессов с переходом части функциональных групп в «неактивное»^{72–75} состояние. Содержание «неактивной» серы или фосфора определяют по разности между результатами элементного⁷⁶ и титриметрического анализа.

Обменная емкость обычно выражается в *мг-экв/г* сухого материала. Эта величина до некоторой степени условная, так как получение «абсолютно» безводных ионитов без изменения их химической природы, по-видимому, неосуществимо. Вместе с тем в ряде случаев возникает необходимость применения обезвоженных ионитов.

Условия обезвоживания ионообменных материалов следует выбирать применительно к каждому типу смолы или мембраны. Необходимо помнить, что в ионитах остается часть связанной воды, способная оказать решающее влияние на их поведение при радиационном, термическом и химическом воздействии. Интересно отметить, что катионит КУ-2, высушенный до постоянного веса при 100°, содержит моногидраты сульфогрупп или ~9% воды⁷⁷.

Описаны многочисленные методы обезвоживания катионитов, которые сводятся к высушиванию в термостате при 90° ⁷⁸, 95 — 100° ⁷⁹, $100 \pm 50^{\circ}$ ⁴⁰, $105 \pm 2^{\circ}$ ⁸⁰, 105 — 110° ^{10, 11, 39, 42, 81, 82}, 110 — 115° ⁸³, 110 — 120° ⁸⁴, 120° ⁸⁵, азеотропной отгонке воды с органическими растворителями⁸⁶ или вакуумированию в присутствии осушающих веществ^{20, 45, 52, 87—94}.

Катиониты с полистиролдвинилбензольной матрицей можно обезвоживать, не опасаясь разрушения, любым из перечисленных способов, но наиболее удобным для практических целей является нагревание в воздушном термостате при 110 — 115° до постоянного веса. Менее термостойкие сульфифенолформальдегидные или сульфостиролбутадиеновые (смола СБС) катиониты в этих условиях заметно десульфировются; их высушивание целесообразно проводить в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом или перхлоратом магния при остаточном давлении 5 — 10 мм рт. ст.

Для характеристики равновесного влагосодержания ионитов применяется коэффициент влагоемкости, выражаемый количеством граммов или миллимоль воды, удерживаемой одним граммом смолы или одним мг-экв функциональных групп в состоянии предельного набухания^{87, 94}. Найденная в строго стандартизованных условиях, эта величина имеет большую ценность для характеристики изменений структуры матрицы при термической обработке, хотя принимать ее нужно с теми же оговорками, что и понятие об «абсолютно сухом» ионите.

Наиболее надежный метод определения коэффициента влагоемкости сводится к удалению адгезионно-связанной воды из ионитов в состоянии предельного набухания путем центрифугирования^{45, 94—98}, (а для мембран — отжатием между листами фильтровальной бумаги⁹⁹) с последующим обезвоживанием. В тесной связи с коэффициентом влагоемкости находится одна из важнейших характеристик ионитов, определяющих их механические, кинетические и каталитические свойства, — относительная набухаемость. Относительная набухаемость определяется процентным приращением объема смолы в гидратированном состоянии по отношению к объему сухой смолы. Большинство известных методов дает лишь кажущиеся значения этой величины. В частности, наиболее простой метод, основанный на измерении объема безводной и набухшей смолы в цилиндре^{37, 40, 100} или в калиброванной колонке⁹⁶, дает значения набухаемости, зависящие от гранулометрического состава исследуемого ионита. Методы, основанные на измерении объема^{101, 102} или веса¹⁰³ связываемого растворителя, вследствие нарушения аддитивности⁹⁴, дают в сущности коэффициент влагоемкости. Истинное значение относительной набухаемости может быть определено измерением удельных объемов⁹⁴ или по приращению объемов пикнометрической жидкости в микробюретке при введении навесок ионита⁴¹. Достаточно надежные значения относительной набухаемости могут быть получены путем измерения отдельных частиц ионита фотографическим¹⁰⁴, микроскопическим^{96, 105, 106} или пикнометрическим^{40, 94, 107} методами. Простой пикнометрический метод, описанный в работе¹⁰⁸, дает возможность одновременно определять плотность, относительную набухаемость и коэффициент влагоемкости, связанные между собой функциональной зависимостью. Интересный метод определения истинной плотности ионообменных материалов в бинарных смесях растворителей описан в работе¹⁰⁹.

Недавно в качестве критерия термической устойчивости смолы Амберлист-15 к нагреванию в инертных средах было использовано изменение константы скорости рацемизации $(d+)$ — α -изобутилдезоксibenzoина¹¹⁰. В этом подходе к вопросу воплощается идея тесной взаимосвязи между термической устойчивостью и каталитической активностью ионообмен-

ных материалов, неоднократно высказывавшаяся авторами настоящего обзора в ряде публикаций.

Ввиду отсутствия рассмотрения в литературе прямых методов регистрации изменения строения макромолекулы ионитов, исследователи применяют косвенные методы (коэффициент влагоемкости, относительную набухаемость, сорбционные свойства и т. д.). Интересные данные о некоторых деталях химического строения макромолекулы смолы дает спектрофотометрический метод^{77, 111–116}. Для изучения внутреннего строения, и в частности связей воды в макромолекуле смолы, несомненный интерес представляет применение метода ядерного^{117–120} и электронного^{121, 122} парамагнитного резонанса и эффекта Мессбауэра^{123, 124}. Эти методы должны найти широкое применение для исследования термостойкости ионитов.

Использование разнообразных методов исследования свойств ионитов, органической среды и газовой фазы^{112, 125} дает ценную информацию о механизме происходящих изменений.

Для полной характеристики ионообменных мембран помимо перечисленных свойств необходимо также знать изменения селективности^{126–130}, электропроводности^{127, 131–136}, водопроницаемости^{128, 131, 137}, механической прочности и относительного удлинения при растяжении¹³⁸. Необходимо отметить, что полная характеристика свойств мембран (как и ионитов) очень редко приводится в публикациях, и это обесценивает содержащиеся в них результаты. Обычно авторы ограничиваются определением важнейших электрохимических свойств мембран, таких, как электропроводность и селективность, и лишь в немногих работах дается более полное описание физико-химических свойств мембран^{127, 128, 131}.

3. Термическая устойчивость катионообменных смол в газообразных и парообразных средах

Началом систематического изучения термостойкости ионитов на воздухе послужили работы Салдадзе^{139, 140}. Применяв термографический метод, автор обнаружил один эндотермический эффект, по-видимому, отвечающий обезвоживанию и находившийся, в зависимости от природы катионита, в интервале 100–130°. Дальнейшее нагревание до 400° не сопровождалось регистрируемыми тепловыми эффектами, и это автор¹³⁹ истолковал как свидетельство высокой термостойкости исследованных катионитов. Несколько позднее Евланов с сотр.¹⁴¹, применив химический и термографический методы анализа, показал, что на термограмме катионита КУ-1 имеется второй эндотермический эффект при 260–270°, который он отнес к отщеплению сульфогрупп. Между тем использованный автором¹⁴¹ титриметрический метод, дававший полную обменную емкость (включая фенольные гидроксилы), оказался недостаточно чувствительным для обнаружения незначительных потерь сульфогрупп и привел к ошибочному заключению о высокой термической устойчивости катионита при температуре первого эндотермического эффекта (105–115°). По той же причине не заметил изменения концентрации сульфогрупп при 150° автор работы¹³⁹, судивший о постоянстве обменной емкости по кривой потенциометрического титрования до и после термической обработки сульфифенолформальдегидных катионитов.

Благодаря применению более тонких методов, основанных на измерении обменной емкости только по сульфогруппам^{8, 142} или ее потери — по кислотности водных вытяжек, Васильев⁸, Полянский^{142–145} и Якубович²⁰ указали на протекание десульфирования сульфифенолформальдегидных катионитов при 100°.

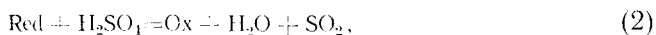
Значительно более устойчивым к термическому воздействию оказался сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом (смола КУ-2), обменная емкость которого не менялась даже после 2 месяцев хранения в запаянных ампулах при 70°¹³⁹. Однако с повышением температуры до 150° уже в течение суток наблюдались аналитически обнаруживаемые потери емкости до 3%¹⁴².

Потеря веса сульфокатионитов КУ-1 и КУ-2 при 110° обусловлена удалением воды. Кроме воды, выделяется только H₂SO₄, количество которой, независимо от длительности нагревания, всегда эквивалентно уменьшению обменной емкости по сульфогруппам⁸⁸. Следовательно, в этих условиях десульфирование является результатом термического гидролиза (1) с участием остаточной воды в катионите:



Накапливающаяся серная кислота в смоле поглощает часть воды из воздуха, и потому вес катионита изменяется от длительности нагревания по кривой с минимумом¹⁴⁶.

Повышение температуры до 150 и 185° приводит к накоплению не только серной, но и сернистой кислоты, причем их суммарное количество эквивалентно потерям емкости смолы по сульфогруппам, а доля сернистой кислоты (при проведении опытов в закрытых ампулах) возрастает с увеличением продолжительности опытов¹⁴⁷. Образование H₂SO₃ объясняется протеканием окислительно-восстановительных реакций типа:



где Red — молекулы или атомные группы с восстановительными свойствами, присутствующие в ионитах^{61, 148–151}, а Ox — соответствующая им окисленная форма.

Как показано одним из авторов обзора в работах^{146, 147}, ситовой состав различных катионитов незначительно влияет на величину относительных потерь обменной емкости, что позволяет рассматривать термическое десульфирование не как топохимический процесс, идущий на границе раздела твердой фазы с воздухом, а как химическую реакцию, протекающую по всему объему зерна катионита.

Строение углеводородного скелета матрицы, положение сульфогруппы и наличие в ароматическом ядре других заместителей оказывают большое влияние на величину относительной потери обменной емкости. Наибольшая термостойкость катионита КУ-2, возможно, обусловлена особой стабильностью матрицы^{1, 148}, имеющей структуру насыщенных углеводородных цепей. Катионит СБС, хотя и относится к полимеризационным смолам, отличается гораздо меньшей термостойкостью, что, вероятно, связано с присутствием в его матрице неспределенных связей. При 185° катионит СБС можно сравнить по устойчивости с сульфофенолформальдегидными смолами¹⁴⁶.

Сульфофенолформальдегидные смолы, содержащие в ароматическом ядре фенольные гидроксилы, неустойчивы даже при низкой (110°) температуре, причем скорость их десульфирования увеличивается с ростом обменной емкости¹⁴³. Сопоставляя относительные потери емкости катионитов КУ-1 и Вофатит Р по данным работы¹⁴³, никак нельзя согласиться с утверждением Науманна¹⁵² о том, что смолы с сульфогруппами в боковой цепи должны быть более устойчивыми.

Сульфонафталилформальдегидная смола КУ-5, являющаяся монофункциональной, превосходит по устойчивости к нагреванию на воздухе близкий к ней по обменной емкости катионит КУ-1Г, но значительно уступает смоле КУ-2.

Снижение остаточного содержания воды в катионитах (путем повышения температуры предварительной сушки) сопровождается замедлением скорости реакции термического гидролиза (1). Так, образцы катионита КУ-2¹⁴⁶, высушенные при 110 и 130°, после нагревания при 185° в запаянных ампулах в течение 24 часов теряли 37,7 и 17,5% обменной емкости соответственно. При нагревании в открытых бюксах за 24 часа при 185° катионит КУ-2 теряет всего 14,5% обменной емкости. Эти различия в скорости десульфирования обусловлены тем, что при проведении опытов в закрытых ампулах в реакции гидролиза участвует не только остаточная вода, но и вода, выделяющаяся при окислительно-восстановительной реакции (2). Скорость окислительно-восстановительной реакции определяется строением макромолекулы катионита и уменьшается в ряду: КУ-1 > СБС > КУ-2. Так, при 185° в запаянных ампулах за 1; 6 и 24 часа в опытах с катионитом КУ-1 в реакции (2) принимает участие 46; 90 и 100% выделившейся при гидролизе серной кислоты, а в опытах с катионитом КУ-2 только 5; 12 и 31% соответственно¹⁴⁷.

Отметим, что, по данным работы¹⁵³, нагревание катионита на основе феноксиэтилсульфокислоты и формальдегида на воздухе в течение 8 часов при 100, 120, 130, 140, 150° сопровождается изменением обменной емкости с 4,30 до 4,40; 4,35; 4,10; 3,80; 3,75 мг-экв/г. В водных вытяжках, полученных после нагревания смолы при 130 и 140°, обнаружена серная кислота. С повышением температуры опыта до 150° в водную вытяжку переходят олигомеры.

Таким образом, количество выделяющегося сернистого газа не может служить единственным критерием термостабильности смол, и неслучайно ряды термостабильности сульфокатионитов по Гриссбаху¹⁵⁴ изменяются в зависимости от температуры: при 150° — Амберлит IR-100 < Вофатит KS < Вофатит P < Дауэкс 50 < полинафталинсульфокатионит = Амберлит IR-120 = Вофатит KPS-200; при 200° — Вофатит P < Амберлит IR-100 < < полинафталинсульфокатионит < Вофатит KS < Дауэкс 50 < Вофатит KPS-200 < Амберлит IR-120. Особо следует отметить термостойкий бензилсиланокатионит¹⁵⁴, десульфлирующийся выше 300°.

Осложнение термического гидролиза (1) окислительно-восстановительной реакцией (2), несомненно, затрудняет кинетическую обработку экспериментальных данных. Следует отметить, что, несмотря на большое количество накопленных результатов по термостойкости ионообменных смол, в исследовании кинетики процессов уменьшения обменной емкости до сих пор сделаны лишь первые шаги.

При нагревании в открытых бюксах начальный период характеризуется относительно большой скоростью десульфирования всех исследованных катионитов^{144, 145, 155} (см. табл. 1), а затем процесс замедляется.

ТАБЛИЦА 1

Кинетика изменения обменной емкости катионитов при 185° в открытых бюксах^{144, 145, 155}

Длительность опыта, час.	Обменная емкость катионитов после термообработки, мг-экв/г исходной смолы			Относительные потери емкости катионитов, %		
	КУ-1	КУ-2	КУ-5	КУ-1	КУ-2	КУ-5
0	2,01	4,75	3,37	0	0	0
1	1,75	4,64	3,00	12,9	2,8	11,0
3	1,66	4,52	2,72	17,4	4,8	19,3
6	1,35	4,42	2,46	32,9	7,0	27,0
12	1,30	4,26	2,26	35,4	10,3	33,0
24	1,18	4,06	1,98	41,2	14,5	41,3
144	0,59	3,00	1,44	70,7	36,8	57,4
312	0,58	2,40	1,27	71,2	49,3	62,4

Обработка экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений первого и второго порядка не позволила найти закономерность, описывающую процесс десульфирования при любой длительности нагревания¹⁴⁵. Это может быть следствием не только изменения содержания воды в смоле¹⁴⁶, которое в конце концов должно стать постоянным для данной температуры и влажности воздуха, но также присутствия в катионитах энергетически неравноценных сульфогрупп.

Несомненный теоретический и практический интерес имеют наблюдения^{156, 157} о влиянии термической обработки на воздухе на селективность и кинетические свойства сульфокатионитов, которое особенно значительно у смолы КУ-1. Катионит КУ-1, не подвергавшийся термической обработке, количественно поглощает катионы K^+ , Mg^{2+} и хинина из растворов их солей до наступления проскока. Из двухкомпонентных смесей раствора сульфата хинина с солью одного из указанных элементов в переменных количествах поглощаются оба катиона. Однако после нагревания катионита КУ-1 на воздухе при 150° из смесей K^+ или Mg^{2+} с хинином, сальсолином или эфедрином ни один из органических катионов и Mg^{2+} не поглощались, а K^+ количественно извлекался из сравнительно большого объема фильтрующего раствора. Поскольку комплексообразование магния с алкалоидами исключено (на смоле КУ-1 до термообработки поглощение идет нормально), наблюдаемый эффект объясняется блокировкой поверхности зерна крупными органическими катионами и утратой сорбентом способности к объемному поглощению сильно гидратированных многовалентных ионов. В случае катионита КУ-2 предварительная термообработка на воздухе при 150 и 185° проявляется лишь в замедлении кинетики ионного обмена¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ и сопровождается увеличением обменной емкости.

Изменение кинетических свойств сульфокатионитов и приобретение ими свойств ионных сит в результате термообработки на воздухе находит логическое объяснение в сжатии структуры пространственной сетки макромолекулы, что подтверждается уменьшением эквивалентного коэффициента влагоемкости^{88, 143, 156, 158}.

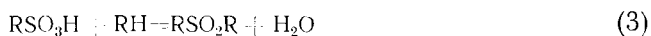
Обработка катионита КУ-2 перегретым паром сопровождается уменьшением обменной емкости и повышением селективности $Ag^+ - H^+$ обмена, которое также объясняется структурными изменениями смолы¹⁵⁹. Термообработка сульфокатионита СБС в потоке перегретого пара при 200° приводит к замедлению ван-дер-ваальсовской сорбции фенола, нитробензойной кислоты и других органических веществ¹⁶⁰, несомненно обусловленному изменением структуры сорбента.

Механизм сжатия структуры пространственной сетки окончательно не выяснен, однако очевидно, что предварительная термообработка на воздухе может стать одним из методов регулирования кинетических свойств ионообменных материалов.

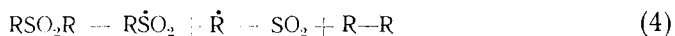
Термическая обработка сульфокатионитов на воздухе сопровождается также изменениями относительной набухаемости и плотности в сухом и набухом состоянии^{155, 158}.

Одной из причин уменьшения сорбционной способности сульфокатионитов могло бы быть образование слабокислотных групп⁵⁵. Однако, как показано в работе¹⁴⁶, при температурах термообработки до 185° в катионитах КУ-1 и КУ-2 не образуются новые слабокислотные группы. Это может служить доказательством незначительной роли процессов окислительной деструкции макромолекулы катионитов при температурах до 200° . Окислительная деструкция полимерной матрицы интенсивно протекает при температурах около 400° и сопровождается накоплением карбоксильных групп¹⁶¹. Несомненный интерес представляют результаты

исследования ионообменных смол с применением современных методов термографического (ТГ), дифференциального термографического (ДТГ), термического (ТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) ¹⁶¹⁻¹⁶⁵. Для сульфокатионитов с помощью методов ДТА авторы ¹⁶¹⁻¹⁶³ наблюдали три эндотермических эффекта при 100—210, 270—310 и выше 430°, которые отнесены соответственно к процессам дегидратации, десульфирования и окислительной деструкции матрицы. При 370° имеет место экзотермический эффект, отнесенный к деполимеризации сополимера ¹⁶¹. На основании исследования элементарного состава катионитов после термообработки авторы ^{161, 162, 164} предполагают частичное превращение сульфогрупп в сульфоны и образование дополнительных сшивок. В числе возможных реакций образования сульфонов Солдатов с сотр. ¹⁶² предполагают прямое взаимодействие сульфогрупп с матрицей:



При температуре 430° практически вся сера содержится в смоле уже в неактивном (в виде сульфонов) состоянии ¹⁶¹. Дальнейшее повышение температуры ^{161, 165} сопровождается интенсивным протеканием деструкции макромолекулы с разрушением сульфонов и образованием в качестве основного серусодержащего продукта сернистого газа. Элс с сотр. ¹⁶⁵ предполагают, что выделение сернистого газа является следствием реакции (4), протекающей по радикальному механизму:



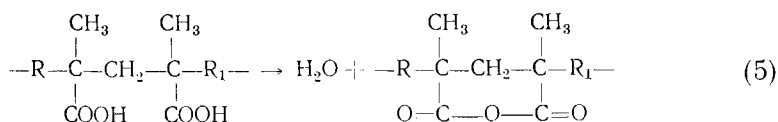
Следует отметить, что выводы о поведении ионита при нагревании, сделанные только на основании одного исследованного свойства, могут оказаться ошибочными. Так, в работе ¹⁶⁶ по числу эндотермических эффектов (при 100—110 и 150—180°) сделан вывод о существовании двух форм связи воды с функциональными группами в карбоксильном (КБ-4П) и сульфо- (КУ-2) катионитах. Однако в дальнейшем этот вывод не получил подтверждения ¹⁶¹⁻¹⁶³. Представляется также недостаточно обоснованным вывод, сделанный на основании данных элементарного анализа, о присутствии в Н⁺-форме катионита КУ-2, высушенного при 200°, полутора молекул воды на каждую сульфогруппу ¹⁶³. Ввиду частичного перехода сульфогрупп в сульфоны ^{161, 162} элементарный анализ в этом случае необходимо дополнять алкалометрическим титрованием с целью определения содержания подвижных ионов водорода.

Зависимость вида кривых ТГ и ДТА от содержания воды в исходном катионите ¹⁶² подчеркивает важность использования смол в одинаковом исходном состоянии гидратации. Таким состоянием может служить смола, высушенная при 100° до постоянного веса, которая содержит одну молекулу воды на каждую сульфогруппу ⁷⁷.

Процесс десульфирования катионита СБР-4 при нагревании в потоке перегретого пара при 200—250° сопровождается образованием летучих продуктов (SO₂, H₂S) и дополнительных мостичных связей сульфонового характера с соответствующим сжатием пространственной сетки снижением коэффициента влагоемкости ¹⁶⁴. К сожалению, интересное исследование ¹⁶⁴ проведено на нестандартном катионите, и это делает невозможным сравнение данных по термостойкости в среде воздуха и перегретого пара.

Перевод сульфокатионитов из Н⁺-формы в солевую сопровождается существенным повышением их термостойкости на воздухе ^{140, 161, 164, 167-169}. Однако исследование поведения солевых форм сульфокатионитов находится в начальной стадии, а механизм протекающих реакций в настоящее время еще неясен.

Поведение карбоксильных катионитов при нагревании на воздухе изучено гораздо менее подробно, чем сульфокатионитов, а фосфорнокислотные смолы почти не исследованы. На основании данных термографического и химического исследования, а также анализа ИК-спектра Перышкина с сотр.¹⁷⁰ установили, что карбоксильный катионит КБ-4 в H^+ -форме до 120° устойчив к длительному нагреванию. При 200° катионит теряет только воду — сначала гидратную, а затем выделяющуюся в результате реакции конденсации соседних в цепи карбоксильных групп:



При температурах $200-260^\circ$ наряду с водой выделяются небольшие количества углекислого газа за счет декарбоксилирования¹⁷⁰. Аналогичные выводы сделали Шапиро с сотр.¹⁷¹ при изучении термостойкости гомогенных мембран на основе карбоксилсодержащих мономеров. Авторы¹⁷¹ отмечают замедление реакции (5) при нагревании мембран в вакууме. Следовательно, в осуществлении реакции (5) определенную роль играет кислород воздуха. Солевые формы карбоксильных катионитов отличаются, как и у сульфокатионитов, большей устойчивостью к нагреванию на воздухе по сравнению с H^+ -формой¹⁷². Несколько необычно ведет себя NH_4^+ -форма катионита КБ-4, которая по термостойкости занимает промежуточное положение между H^+ - и солевыми формами¹⁷². Вывод Мягкого и Суслиной¹⁷² об энергетической неравноценности гидратной воды в катионите КБ-4, сделанный на основании изучения равновесия изменений веса смолы при 100 , 150 и 200° , представляется недостаточно обоснованным. Постоянство веса смолы при каждой температуре неизбежно наступает за счет установления равновесия процесса сорбции-десорбции воды между катионитом и воздухом, если декарбоксилирование и образование ангидридов не вносят существенного вклада в общие потери веса.

4. Термическая устойчивость катионитов в воде и водных растворах

В одной из первых работ по хроматографическому разделению редкоземельных элементов методом высокотемпературного элюирования¹⁷³ имеется указание на разложение сульфопенолформальдегидной смолы IR-1 выше 60° , а Дикель и сотр.¹⁷⁴ допускают отщепление сульфогрупп от катионитов даже при хранении смол. Калмон и Крессман¹⁶⁸ считают, что смолы с сульфогруппами в ядре нельзя применять при температуре выше 40° , так как они подвергаются гидролизу с выделением серной кислоты. Осборн¹⁷⁵ не рекомендует работать с ионообменными смолами при температуре выше $70-80^\circ$. Сульфокатиониты, активные группы которых связаны с ароматическим ядром через метиленовые мостики, менее подвержены гидролизу¹⁶⁸, их можно применять при температуре выше $80-90^\circ$. При этом все авторы отмечают, что полимеризационные сульфокатиониты, как и при нагревании на воздухе, имеют более высокую термическую устойчивость. По утверждению Линдсея с сотр.¹⁷⁶, полимеризационный катионит Дауэкс-50 устойчив к нагреванию в воде до $105-115^\circ$.

Нагревая в воде сульфополистирольный катионит при $180-210^\circ$, Бойд с сотр.¹⁷⁷ получили ряд сорбентов с различной обменной емкостью,

ТАБЛИЦА 2

Изменение обменной емкости сульфокатионитов при нагревании в воде¹⁴⁶

Тип катионита	Температура, °С	Обменная емкость (мг-экв/г) исходной смолы после нагревания в течение			Относительные потери емкости (%) после нагревания в течение	
		0 час.	6 час.	24 час.	6 час.	24 час.
КУ-1	110	2,01	1,84	1,72	8,5	14,4
КУ-1	175	2,01	0,17	0,08	91,5	96,1
КУ-5	175	1,99	1,77	1,50	11,0	24,6
СБС-3	175	0,91	0,57	0,48	36,7	47,6
КУ-2×4,5	170	0,87	0,86	0,81	1,3	6,6
КУ-2×5	170	2,00	1,81	1,61	10,3	19,4
КУ-2×20	170	1,51	1,21	1,08	19,7	28,3
КУ-23×3	170	1,17	1,15	1,10	2,0	6,1
КУ-23×6	170	1,56	1,52	1,47	2,0	5,5
КУ-23×15	170	1,35	1,25	1,15	7,2	14,9
КУ-23×20	170	1,40	1,11	0,88	20,6	37,0
КУ-2×12ПС	170	1,87	1,71	1,46	8,8	22,0

в которых количество серы в составе активных групп точно соответствовало найденному элементарным анализом. В полученных после частичного десульфирования образцах сульфокатионитов эквивалентный коэффициент влагоемкости изменялся по кривой с максимумом (положение которого отвечало отщеплению 50% сульфогрупп), отражая разрыхление пространственной сетки. Структурные изменения в сульфокатионитах в результате их термической обработки наглядно подтверждаются различием коэффициентов самодиффузии ионов^{177, 178} в десульфированных образцах и селективности ионного обмена⁹¹. Коэффициенты самодиффузии Na^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Y^{3+} и La^{3+} сначала возрастают с уменьшением обменной емкости, проходят через максимум, а затем уменьшаются¹⁷⁸. Аналогичным образом изменяется и эквивалентный коэффициент влагоемкости.

Наиболее полно термическая устойчивость сульфокатионитов в воде изучена в работах^{48, 87, 179, 180}. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены обменная емкость и относительные потери емкости изученных образцов катионитов при нагревании в воде. Для катионита КУ-1 обменная емкость выражена на обезвоженное вещество, а в остальных случаях отнесена к состоянию предельного набухания. В работах^{43, 87, 179} отмечено, что обменная емкость всех сульфокатионитов при их нагревании в воде уменьшается с ростом температуры и длительности нагревания. Скорость уменьшения обменной емкости сульфокатионитов благодаря присутствию постоянного избытка воды изменяется с длительностью нагревания медленнее, чем в опытах на воздухе. Поэтому величина относительной потери обменной емкости для некоторых катионитов при одной продолжительности больше в воде, при другой — на воздухе.

Определенные выводы о реакции термического гидролиза как причине десульфирования катионитов в воде вытекают из сопоставления абсолютных потерь обменной емкости и содержания серной кислоты в водных вытяжках. Если термический гидролиз не осложнен окислительно-восстановительными процессами с участием образовавшейся серной кислоты или отщеплением олигомеров с сульфогруппами, то содержание ионов H^+ и SO_4^{2-} вдвое превышает (по числу мг-экв) абсолютные потери емкости катионитов.

Как следует из табл. 3, такое соответствие в пределах погрешностей опытов установлено для катионитов КУ-1, КУ-2×4 и КУ-2×12ПС.

В отдельных случаях, например в опытах с катионитами КУ-5, КУ-23×15 и особенно с СБС-3, равенство между потерями емкости,

ТАБЛИЦА 3

Относительные потери обменной емкости катионитов по данным титрования смолы и водных вытяжек (в. в.) при длительности нагревания 24 часа¹⁴⁶

Тип катионита	Температура, °C	Относительные потери емкости (%) по данным титрования		
		смолы	H ⁺ в в.в.	SO ₄ ²⁻ в в.в.
КУ-1	175	96,1	95,8	98,5
КУ-2×4	175	19,5	18,2	19,8
КУ-5	175	24,6	23,6	22,2
СБС-3	170	47,6	37,3	—
КУ-23×15	170	14,8	17,4	17,1
КУ-2×12ПС	170	22,5	23,1	22,3

рассчитанными по результатам титрования смолы и водных вытяжек, нарушается¹⁴⁶ (см. табл. 3), что может быть связано не только с окислительно-восстановительными процессами, приводящими к образованию сернистого газа (катиониты КУ-1, КУ-2) и сероводорода (катионит СБС), но и с выделением низкомолекулярных сульфокислот^{146, 179}.

Как видно из табл. 2, термостойкость сульфокатионитов в воде, как и на воздухе, понижается в ряду: КУ-23×15, >КУ-2, >КУ-5, >СБС, >КУ-1. В этом ряду поликонденсационные сульфокатиониты КУ-32 — КУ-40 на основе ароматических соединений с конденсированными ядрами (антрацена, фенантрена, пирена) и полимеризационный катионит КУ-3А на основе α -винилнафталина по термостойкости¹⁸¹, вероятно, займут положение между смолами СБС и КУ-1. Относительные потери емкости катионитов в воде существенно зависят от типа ионита, от химического строения его макромолекулы, пористости зерна (как правило, повышающей термостойкость) и чистоты исходных мономеров. Замена технического ДВБ на чистые изомеры мета- и пара-ДВБ сопровождается некоторым повышением устойчивости смолы, что предположительно связано с увеличением степени регулярности строения макромолекулы¹⁸². С помощью ИК-спектров показано, что при сульфировании частичное внедрение сульфогрупп происходит в мета-ДВБ¹⁸². С увеличением количества сшивающего агента в гелевых⁴³ и макропористых¹⁷⁹ образцах катионитов относительные потери емкости возрастают. Эта закономерность до сих пор объяснялась^{43, 179} уменьшением прочности связи сульфогрупп с матрицей вследствие увеличения взаимного отталкивания между ионами по мере понижения набухаемости полимера. Однако такое объяснение не является единственным. Альтернативой является рассмотрение гидролиза сульфокатионитов как каталитического процесса, в котором в качестве катализатора выступают водородные ионы сульфогрупп и образовавшейся серной кислоты. Подобная точка зрения развивалась применительно к низкомолекулярным сульфокислотам¹⁸³. Увеличение степени поперечной сшитости приводит к снижению содержания воды в фазе катионита, повышению концентрации H⁺-ионов относительно воды вблизи сульфогрупп и естественному росту скорости гидролиза. В макропористых катионитах прямая связь между степенью поперечной сшитости и содержанием воды в фазе смолы отсутствует¹⁷⁹. Для них воду следует рассматривать как связанную (в составе гидратных оболочек) и свободную (заполняющую поры). В то время как при десульфировании гелевых катионитов¹⁴⁶ эквивалентный коэффициент влагоемкости изменяется незначительно, в макропористых образцах он постоянно увеличивается¹⁷⁹, так как при уменьшении обменной емкости содержание сво-

бодной воды практически не меняется. Вместе с тем объем связанной воды, вероятно, и в макропористых катионитах уменьшается с ростом содержания сшивающего агента, а следовательно, увеличивается концентрация ионов H^+ вблизи функциональных групп и скорость их гидролиза.

Многие авторы предпринимали попытки кинетической обработки экспериментальных результатов по гидролизу сульфокатионитов при нагревании в воде^{87, 91, 146, 179, 184}, однако ни одну из них нельзя признать успешной, так как найденные закономерности касались отдельных типов катионитов и относились к ограниченному интервалу времени. Так, в работе⁸⁷ показано, что при небольшой длительности нагревания (τ) для катионитов КУ-1 и КУ-2 существует линейная зависимость логарифма потери емкости от логарифма τ , а катионит КУ-5¹⁴⁵ и макропористые¹⁷⁹ образцы на основе стирола и дивинилбензола этой закономерности подчиняются далеко не во всех случаях. В работе¹⁸⁴ констатируется линейная зависимость относительных потерь емкости ($\Delta E/E_0$) от длительности нагревания при 40—90° при крайне малых степенях десульфирования и на этом основании сделан ошибочный вывод, что гидролиз сульфогрупп катионитов КУ-1, КУ-11, сульфогля, Зеокарб-215, Вофатит Р, КУ-21, КУ-5 и КУ-6Г подчиняется уравнению первого порядка.

В работе⁹¹ показана линейная зависимость логарифма средней скорости десульфирования катионита Дауэкс-50×12 от обратной величины абсолютной температуры, свидетельствующая о подчинении реакции гидролиза сульфокатионитов уравнению Аррениуса.

Ни в одной из цитированных работ не было обнаружено образование слабокислотных групп при нагревании сульфокатионитов в воде. Поэтому несколько неожиданны выводы авторов работы¹⁸⁵ об образовании слабокислотных групп при нагревании Na-формы катионита Анкалит КТ-3 в воде при 90—100° в течение 100 часов и переходе части сульфоновых групп в сульфогруппы. Эти выводы, по нашему мнению, недостаточно обоснованы.

Нагревание сульфокатионитов в воде сопровождается не только уменьшением обменной емкости, но и изменениями набухаемости и коэффициентов влагоемкости. Увеличение набухаемости катионитов КУ-1 и КУ-2 в результате нагревания в воде при 100° сопровождается возрастанием их удельной электропроводности¹⁸⁶.

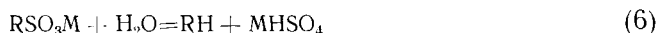
Небольшое увеличение эквивалентного коэффициента влагоемкости гелевых катионитов, по предположению Бойда с сотр.¹⁷⁷, обусловлено уменьшением числа сшивок в матрице при нагревании в воде. Однако позднее в работе⁸⁷ показано, что изменения эквивалентного коэффициента влагоемкости обратимы и нивелируются после высушивания и последующего набухания в воде.

Эти же эффекты имеют место при регенерации термообработанных катионов КУ-2 и КУ-1 щелочью и кислотой, приводящей к полному (катионит КУ-2) или частичному (катионит КУ-1) восстановлению удельной электропроводности¹⁸⁶. Учитывая обратимый характер изменений влагоемкости катионитов при термической обработке, один из авторов настоящего обзора приписал их временной деформации пространственной сетки под действием иммобилизованной воды⁸⁷.

У макропористых катионитов при нагревании в воде наблюдается перераспределение размеров пор при сохранении неизменной общей пористости¹⁷⁹, это наблюдение открывает пути к регулированию свойств ионообменных материалов.

Солевые формы катионитов¹⁶⁸ (КУ-1⁸⁷, МСФ¹⁴⁰, сульфополистирольного¹⁷⁷, полициклогексадиенового¹⁸⁷) при нагревании в воде, как и на воздухе, обладают значительно большей термостойкостью, чем H^+ -форма.

Ощутимые эффекты десульфирования наблюдаются при температуре 175° только для смолы КУ-1⁸⁷. Термостойкость сульфокатионитов зависит от природы противоиона и понижается в ряду ионных форм: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} \gg H^{+}$ ¹⁸⁰. Так, за сутки нагревания при 150° катионит КУ-1 в этих ионных формах терял 21,6; 25,2; 29,6 и 81,2% обменной емкости соответственно¹⁸⁰. Полученная закономерность в ряду солевых форм катионитов находит логическое объяснение. В солевых формах десульфирование катионитов обусловлено протеканием реакции^{87, 180}:

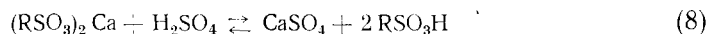


Выделяющиеся при гидролизе (6) ионы H^{+} вступают в реакцию ионного обмена



и замещают часть ионов металлов в сульфогруппах, понижая термостойкость катионитов.

Аномально низкая термическая устойчивость водородной формы катионита КУ-1 по сравнению с другими катионными формами объяснялась предположением о гидратации иона водорода в смоле и его особыми поляризационными и квантовомеханическими свойствами¹⁸⁰. Если же к гидролизу сульфогрупп подходить с позиций кислотного катализа, то рассмотренные экспериментальные результаты получают однозначное объяснение. Действительно, нагревание катионита КУ-1 в условиях, исключающих поступление ионов H^{+} в фазу смолы (в карбонатном буфере)¹⁸⁸, не приводит к десульфированию при 150°. Учитывая изложенное, легко понять, что натриевая форма уступает по устойчивости магниевой и кальциевой. В соответствии с величиной заряда и радиуса гидратированного иона, ион Na^{+} наиболее легко замещается на ион H^{+} в фазе смолы. Однако Mg^{2+} -форма превосходит по устойчивости Ca^{2+} -форму, хотя в соответствии со значениями констант обмена ион Mg^{2+} должен легче замещаться на ион H^{+} в фазе смолы. Это кажущееся несоответствие устраняется предположением о смещении равновесия реакции:



в правую сторону вследствие связывания ионов Ca^{2+} в жидкой фазе в сравнительно трудно растворимый сульфат¹⁸⁰. Более общей точкой зрения может быть предположение об инверсии равновесия при высокой температуре вследствие изменения молярных гидратированных объемов обменивающихся ионов¹⁸⁹, вытекающее из уравнения Грегора — Глюкауфа¹⁹⁰.

Таким образом, с термостойкости солевой формы смолы в незабуференных средах можно говорить лишь условно, понимая, что в действительности она определяется долей сульфогрупп, находящихся в водородной форме.

Изменения других физико-химических свойств (плотности, набухаемости, влагоемкости и т. д.) при нагревании в воде солевых форм сульфокатионитов по существу не отличаются от наблюдаемых для водородной формы^{87, 88}.

По поводу устойчивости сульфокатионитов в щелочных и кислотных средах в литературе имеются противоречивые суждения. В работе¹⁴⁸ высказывается предположение о низкой устойчивости сульфофенолформальдегидных катионитов к действию щелочей, частично подтверждаемое экспериментом. Так, Вофатит Р уменьшает свою обменную емкость при длительном кипячении с 0,1—1,0 N растворами КОН (>40 мин.), но не изменяет ее при меньшей продолжительности обработки¹⁴⁰. Другой

сульфофенольный катионит Дауэкс-30 теряет обменную емкость при нагревании в растворе 1 *N* NaOH выше температуры 100°, но наблюдаемые при этом потери все же меньше, чем для водородной формы катионита в тех же условиях. В монографии¹⁶⁸ указано, что при высоких значениях pH даже при умеренной температуре происходит разрушение полимерной структуры с выделением органического вещества. В то же время, по утверждению Линдсея и сотр.¹⁷⁶, полимеризационный катионит Дауэкс-50 не изменяет своих свойств при кратковременном нагревании в растворах с pH 10,5 и в растворе 1 *N* NaOH до 168°. В слабощелочных средах сульфофенолформальдегидные катиониты¹⁹¹ и конденсационные катиониты КУ-5 и КУ-6 вполне устойчивы как на холоду, так и при нагревании^{78, 192}. Наблюдаемое в некоторых случаях уменьшение обменной емкости фенолформальдегидных катионитов при нагревании в щелочных средах^{140, 148} связано, вероятно, не с гидролитическим отщеплением сульфогрупп, а с деструкцией макромолекулы и выделением низкомолекулярных сульфонов.

Нагревание в растворах неокисляющих кислот также сопровождается большими потерями емкости сульфофенолформальдегидных смол по сравнению с полистирольными. В монографии¹⁹³ имеются указания о возможности применения сульфополистирольных катионитов в кислотных средах при температурах до 120°. Данные работы¹³⁹ указывают на разрушение сульфофенолформальдегидных смол при длительном кипячении в растворах HCl и H₂SO₄, но из-за отсутствия сравнительной характеристики действия этих сред и воды определенных выводов сделать нельзя. Авторы¹⁹⁴ установили, что потери емкости катионита КУ-1 при 100° уменьшаются с ростом концентрации H₂SO₄ и за 6 часов в 0,1 *N*; 0,5 *N* и 1,0 *N* растворах кислоты составляют 92; 72 и 48% соответственно. Наблюдаемое явление авторы¹⁹⁴ объясняют подавлением реакции гидролиза сульфогрупп катионита в сернокислотных средах, что, однако, противоречит выводам работы¹⁴⁷.

Гомогенные сульфокатионитовые мембраны на основе полиэтилена¹⁹⁵ отличаются невысокой устойчивостью в щелочных средах и после выдерживания в 10 *N* растворе KOH при комнатной температуре уменьшают электросопротивление с 0,51 до 0,26 ом·см².

Наиболее перспективными с точки зрения термической и химической устойчивости, вероятно, являются мембраны на основе фторсодержащих полимеров. По данным Шапиро и Сейдлера¹⁷¹, привитые мембраны на основе тетрафторэтилена и акриловой кислоты при комнатной температуре устойчивы в 6 *N* растворе KOH, в воде, в концентрированных растворах HCl, H₂SO₄, K₂CO₃, но подвергаются декарбоксилированию и дегидратации с превращением карбоксильных групп в ангидриды при нагревании до 200°. Матрица из политетрафторэтилена не изменяется при 200° за 140 часов.

Сульфокатионитовые мембраны на основе стирола, привитого к тетрафторэтилену, по утверждению Мунари с сотр.^{196, 197}, способны длительно работать в воде при 180° (в H⁺-форме) и при 280° (в солевых формах), а в концентрированных растворах NaOH, H₂SO₄, HCl, HNO₃ и смеси HCl+HNO₃ — при температурах выше 100°. К сожалению, выводы работ^{196, 197} не подкрепляются экспериментальными данными.

В растворах кислот-окислителей наряду с гидролитическим отщеплением сульфогрупп протекают процессы деструкции и окисления матрицы. Так, введение добавок K₂CrO₄ в растворы серной кислоты сильно понижает устойчивость катионита КУ-1 вследствие одновременного десульфирования и окислительно-восстановительных процессов¹⁹⁴. С применением ИК-спектроскопии Казанцев с сотр.^{198, 199} показали, что в растворе азот-

ной кислоты десульфирование катионита КУ-1 сопровождается вступлением в ароматические ядра матрицы нитро- и карбоксильных групп. Потери емкости катионита КУ-1 в 3 N HNO₃ огромны даже на холоду и за 24 часа достигают 50%. Катионит КУ-2 в этих же условиях теряет до 25% емкости, а СДВ-3 нацело десульфивируется за 30 суток нагревания в присутствии 1 N HNO₃ при 90°. Исследование поведения катионита КУ-2 при 20 и 80° в растворах бромата и бихромата калия, перекиси водорода и азотной кислоты с применением ряда независимых методов позволило прийти к заключению о глубоких структурных изменениях смолы и многообразии протекающих реакций в системе²⁰⁰.

В работе²⁰¹ была изучена устойчивость сульфокатионитов КУ-2, КУ-2×8с, КУ-2п и КУ-22 в 6 N растворе NaOH и в 3 N HNO₃ при 75°. Как отмечают авторы, наиболее устойчивым по изменению веса является катионит КУ-2. Следует, однако, отметить, что изменение веса нельзя считать однозначным критерием устойчивости ионитов. В среде азотной кислоты обменная емкость смол даже увеличивается. Атрощенко с сотр.²⁰² указывают, что при регенерации катионита КУ-2 на холоду 13—26%-ной HNO₃ не наблюдается никаких изменений емкости и признаков разрушения макромолекулы. Однако кипячение катионита в 40%-ной HNO₃ в течение 2 часов сопровождается его разрушением с выделением окислов азота. Рабочая обменная емкость фильтрующего слоя из этой смолы оказывалась на 5% ниже, чем слоя смолы, обработанной на холоду 15%-ной HNO₃ в течение 16 циклов и 40%-ной HNO₃ — 19 циклов. В дальнейшем при нормальной эксплуатации емкость смолы не изменялась²⁰².

В растворах различных окислителей (H₂O₂, перманганата калия, хромовой кислоты) катиониты с сульфогруппами в боковой цепи (Вофатит Р, Стационаит F) более устойчивы, чем смолы с сульфогруппами в ядре (КУ-1Г)¹⁴⁹. Утверждение авторов, что Вофатит Р превосходит по устойчивости сульфополистирольный катионит в среде марганцевой кислоты и H₂O₂ с добавками солей трехвалентного железа¹⁴⁹, по нашему мнению, нуждается в проверке.

Как показано в работе²⁰³, добавки трехвалентного железа и других ионов, ускоряющих разложение перекиси водорода, значительно усиливают разрушение сульфополистирольного катионита Пермутит Q в среде 50%-ной H₂O₂ при 60°, приводя к разрыву поперечных сшивок, а в пределе — к полному растворению смолы. По всей вероятности, эти процессы идут через образование гидроперекисей, превращающихся в низкомолекулярные сульфокислоты.

По данным Вилея и Райха²⁰⁴, устойчивость сульфированных сополимеров стирола с 8% ДВБ в 3%-ной H₂O₂ при 75° в присутствии FeSO₄ сильно зависит от чистоты мономеров и природы изомера ДВБ. Скорость десульфирования наибольшая у технического катионита Дауэкс-50×8 и уменьшается в ряду смол, содержащих пара-ДВБ, технический ДВБ, мета-ДВБ. За 270—300 минут наблюдается полное разрушение катионитов.

Повышение температуры ускоряет изменение емкости, плотности и особенно набухаемости катионита КУ-2 при обработке окислителями²⁰⁵. Авторы работы²⁰⁵ с помощью корректных методических приемов доказали образование карбоксильных, кетонных и спиртовых групп при атаке окислителями связей С—Н в метиленовых группах и у третичных углеродных атомов. Наибольшей окислительной способностью в ряду окислителей: K₂Cr₂O₇, KBrO₃, H₂O₂, HNO₃, (NH₄)₂S₂O₈ обладают смеси HNO₃ с KBrO₃ и с K₂Cr₂O₇²⁰⁵. Сульфокатионит и мембраны на основе α, β, β'-трифторстирола²⁰⁶ не изменяют свойств при нагревании в течение 24 часов при 70° в 3%-ной H₂O₂ с добавками ионов Fe³⁺. В этих условиях фе-

полформальдегидный катионит теряет 97% веса, а стиролдивинилбензолные сульфокатиониты с 1, 2, 4, 8 и 12% ДВБ — соответственно 62, 46, 26, 11,6% веса. По мнению авторов работы²⁰⁶, высокая устойчивость нового катионита к окислителям объясняется большей прочностью связи С—F (103 ккал/моль) по сравнению со связями С—Н (77 ккал/моль).

Многие авторы придают большое значение элементарному кислороду как сенсibilизатору старения смол^{58, 84, 140, 207} вследствие разрыва поперечных сшивок. Поэтому в промышленных установках производят деаэрацию воды или вводят добавки восстановителей (например, сульфита натрия), повышая этим срок службы ионитов до многих лет²⁰⁷. Нужно, однако, отметить, что важный вопрос о роли кислорода как фактора термостойкости ионитов еще не нашел должного отражения в лабораторных исследованиях и нуждается в систематическом изучении.

Устойчивость к термогидролизу фосфорнокислотных катионитов очень мало изучена^{208, 209}. Опубликованные сведения позволяют сделать лишь некоторые общие выводы: при одинаковом строении углеводородной сетки макромолекулы устойчивости фосфорнокислотных катионитов (КФ-1, КФ-11²⁰⁹ и СФ²⁰⁸) выше, чем сульфокатионитов (КУ-2), но также падает с увеличением содержания ДВБ. Различие в поведении солевых форм фосфорнокислотных катионитов и водородной формы гораздо меньше, чем у сульфокатионитов²⁰⁸. В отличие от сульфокатионитов пористые образцы фосфорнокислотных смол уступают по термостойкости гелевым²⁰⁹. Авторы²⁰⁹ отмечают, что изменения обменной емкости по мере термостойким сильнокислотным группам после нагревания в воде больше, чем по слабокислотным группам. С этим толкованием, однако, нельзя согласиться, так как исследованные катиониты имеют активные груп-

пы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, диссоциирующие по двум ступеням. По нашему мнению,

наблюдаемые эффекты более правдоподобно объясняются изменением протонодонорной способности активных групп в результате термической обработки катионитов.

5. Термическая устойчивость сульфокатионитов в органических средах

Использование сульфокатионитов в качестве катализаторов разнообразных реакций органического синтеза³⁵ вызвало интерес к изучению их поведения в органических средах.

До появления экспериментального материала многим авторам^{210, 211} казалось, что в органических средах сульфокатиониты должны обладать высокой термостойкостью. Так, Эстль²¹¹ гарантировал возможность использования сульфокатионитов в органических средах до 180°; в более жестких условиях он ожидал быстрого разрушения ионитов. Салдадзе с сотр.²¹⁰ считают, что сульфокатиониты можно использовать в углеводородных средах при 150—170°.

Однако первые же экспериментальные данные показали, что предположения о высокой термостойкости сульфокатионитов в органических средах были слишком оптимистичными. Так, при использовании сульфопенолформальдегидного катионита в качестве катализатора этерификации уксусной кислоты этанолом и бутанолом, а адипиновой кислоты — метанолом, Андреас²¹² обнаружил невысокую устойчивость смолы к нагреванию выше 120°. При температуре выше 180° он наблюдал разложение смолы Вофатит Р с выделением SO₂ и формальдегида. Лосев и Тро-
 стянская²¹³, использовавшие катиониты МСФ и СБС в качестве катали-

ТАБЛИЦА 4

Относительные потери емкости катионитов (%) после нагревания в различных средах

№ опыта	Температура, °C	Длительность опыта, час.	Воздух		Изопентан		Изоамилены		Ссылки на литературу
			R _k	R _a	R _k	R _a	R _k	R _a	
Катионит КУ-1									
1	100	10	11,3	10,9	—	—	12,8	10,9	215
2		120	24,6	23,7	—	—	26,0	23,7	
3		240	25,6	25,1	—	—	30,3	24,1	
4	125	10	17,5	18,5	—	—	14,7	15,2	
5		120	31,4	22,6	34,0	—	37,8	23,5	
6		240	39,7	29,4	42,0	—	43,7	34,3	
Катионит КУ-2									
7	150	10	6,7	6,5	5,7	4,6	7,8	4,8	46
8		24	6,6	6,5	7,7	5,6	13,1	5,0	
9	200	120	10,1	8,5	11,0	5,4	37,0	3,4	
10		2	12,0	9,7	15,0	7,5	36,0	5,4	
11		10	26	12	41	5,4	65	1,7	
12		24	54	15	62	6,1	75	2,6	

затора синтеза бутилмасляного эфира, установили, что с ростом числа циклов каталитическая активность и кислотность (мера обменной емкости) обеих смол быстро снижалась. Учитывая низкую устойчивость катионитов, авторы²¹³ не рекомендуют применять их при температуре выше 120°.

По данным Меньялло и сотр.²¹⁴, катиониты КУ-2 и СБС отличаются низкой устойчивостью при использовании в качестве катализаторов реакции гидратации пропилена при 160—170°. По данным Науманна¹⁵², конденсационные катиониты Вофатит Р и F уступают по устойчивости полимеризационной смоле Вофатит КРС-200. Устойчивость всех смол, судя по величине их растворимости, в неполярных растворителях выше, чем в полярных.

Систематическое исследование поведения сульфокатионитов в различных органических средах было начато работами авторов данного обзора^{42, 47, 112, 215—217}.

Относительные потери обменной емкости катионитов, найденные по результатам титрования смолы (R_k) и водных вытяжек (R_a), сопоставленные в табл. 4, свидетельствуют о том, что смола КУ-1, как и при нагревании в воде или на воздухе, уступает по устойчивости в углеводородных средах катиониту КУ-2.

Потери обменной емкости катионита КУ-1 в среде углеводородов и на воздухе практически одинаковы^{215, 217}. Напротив, термостойкость смолы КУ-2 в углеводородных средах ниже^{42, 216, 217}. Однако при 100° влияние различных сред нивелируется^{42, 215}.

Уменьшение устойчивости катионита КУ-2 в олефиновых углеводородах^{42, 216, 217} объясняется понижением прочности связи R—SO₃H вследствие образования карбониевого иона из олефина и H⁺-иона сульфогруппы²¹⁵, а также окислительно-восстановительными реакциями, продукты которых (H₂O) участвуют в термическом гидролизе или способствуют его протеканию. Для предельных углеводородов реакции образования карбониевых ионов и окислительно-восстановительного взаимодействия менее характерны, и потому в них смола КУ-2 устойчивее, чем в олефинах. Однако в изопентане^{42, 216} и бензоле²¹⁷ катионит КУ-2 менее устойчив, чем в алканах нормального строения и на воздухе. По-видимому, алканы с третичным углеродным атомом и бензол образуют карбониевые ионы и π-комплексы с противоионами активных групп²¹⁸; они вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие с серной кислотой.

Отсутствие влияния среды на термостойкость катионита КУ-1, как и малая скорость полимеризации олефинов в его присутствии, объясняется²¹⁵ стерической затрудненностью образования карбоний-ионов. Интересно, что каталитическая активность катионита КУ-1 в реакции полимеризации олефинов повышается в результате его измельчения или предварительной обработки метанолом в аппарате Сокслета²¹⁹. Однако активация катионита носит временный характер и исчезает после непродолжительного нагревания при 150°²¹⁹.

Из сопоставления значений R_k и R_a (см. табл. 4) видно, что природа среды оказывает влияние на ход окислительно-восстановительных реакций. Совпадение значений R_a и R_k свидетельствует о переходе сульфогрупп в продукты деструкции в виде H_2SO_4 вследствие протекания реакции гидролиза (1) с участием остаточной воды катионита. С увеличением температуры и длительности нагревания происходит накопление серной кислоты в продуктах реакции до такой концентрации, при которой становятся возможными реакции окисления-восстановления с участием молекул смолы и среды. Восстановительные свойства олефинов, естественно, выражены сильнее, чем у алканов^{42, 216, 217}. В ряду смол КУ-2, КУ-1, СБС восстановительная активность растет²²⁰.

Кинетика изменения обменной емкости катионита КУ-2 на воздухе, в среде изопентана и изоамиленов, как и в воде, описывается эмпирической линейной зависимостью⁴² $\lg E = f(\lg \tau)$; угол наклона прямой может служить качественной характеристикой влияния среды на скорость десульфирования. Зависимость потери емкости катионита КУ-2 от температуры удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса²¹⁷.

Изломы линейных участков на графиках $\lg E = f(\lg \tau)$ отражают, по-видимому, ускорение гидролиза сульфогрупп катионитов под влиянием окислительно-восстановительной реакции (2) и ее продуктов. Правомерность такой интерпретации подтверждается соответствием между абсциссой точки излома на графиках и началом протекания окислительно-восстановительных реакций⁴².

Размеры зерен катионита КУ-2, микропримеси низкомолекулярных сульфокислот, соотношение количества смолы и изоамиленов не оказывают влияния на скорость десульфирования⁴⁷. Это подтверждает ранее установленный факт, что десульфирование катионитов контролируется самым химическим превращением (гидролизом), протекающим по всему объему смолы^{146, 147}.

Повышение содержания дивинилбензола с 3 до 7% не влияет на термостойкость катионита КУ-2, а дальнейшее увеличение степени сшивки (до 17% ДВБ) сопровождается снижением термостойкости. Интересно отметить, что отношение потерь емкости сильносшитого и слабосшитого образцов катионита уменьшается с повышением температуры и продолжительности нагревания. Так, при термообработке смолы с 17 и 7% ДВБ в течение 10, 24 и 48 часов отношение R_k^{17}/R_k^7 составляет 1,94; 1,52 и 0,91⁴⁷ соответственно. Подобные соотношения установлены и в опытах термической обработки смолы КУ-2 с 24 и 12% ДВБ в воде⁴³, для которых через 6, 24 и 120 часов нагревания при 150° отношение потерь емкости R_k^{24}/R_k^{12} составляет 1,94; 1,69 и 1,25 соответственно. Это нивелирова-

ние скорости отщепления сульфогрупп образцов с разным содержанием ДВБ объяснялось⁴⁷ выравниванием электростатического взаимодействия функциональных групп. Однако такое объяснение неоднозначно. Альтернативная точка зрения относит изменение термостойкости к существованию энергетически неравноценных сульфогрупп, количество которых должно возрастать в смоле с увеличением степени сшивки. При нагрева-

нии смолы в любой среде в первую очередь должны отщепляться слабо связанные сульфогруппы (например, занимающие орто-положение в 2,4-дисульфостироле), а когда останутся равноценные (занимающие пара-положение) сульфогруппы, влияние степени сшивки должно нивелироваться.

Сравнительное изучение поведения различных катионитов при нагревании на воздухе и в изоамиленах показало, что, как и в водных средах, термостойкость смол возрастает в ряду: КУ-1Г < КУ-1 < СБС < КУ-2^{146, 220}. Полимеризационные катиониты в приведенном ряду более устойчивы к нагреванию, чем поликонденсационные. В опытах с катионитами КУ-1 и КУ-2 было замечено, что протекание реакции полимеризации олефинов неизбежно приводит к ускорению потерь обменной емкости. Иные результаты получены в опытах со смолами СБС и КУ-1Г. Катионит СБС катализирует реакцию полимеризации изоамиленов, но его термостойкость на воздухе и в изоамиленах одинакова. В то же время катионит КУ-1Г практически не катализирует полимеризацию изоамиленов, но его термостойкость в этой среде ниже, чем на воздухе. Обнаруженная аномалия пока не нашла логического объяснения и нуждается в дополнительном изучении.

Подробным исследованием катионита КУ-2 с привлечением химических, потенциометрических и спектрофотометрических (в ИК-области) методов установлено, что при всех условиях термообработки до 200° в среде воздуха вся сера содержится в составе сульфогрупп¹¹². При нагревании катионита КУ-2 в среде изопентана небольшая часть серы сульфогрупп переходит в «неактивное» состояние. Значительно большее количество «неактивной» серы содержится в смоле КУ-2 после ее нагревания в среде изоамиленов. При последовательной обработке смолы щелочью и кислотой часть «неактивной» серы переходит в активное к ионному обмену состояние и определяется в составе сульфогрупп. Предполагают¹¹², что эта «неактивная» сера входит в состав сложных эфиров сульфокатионита и меркаптанов RSO_2--SR_1 , где R и R₁ — органические радикалы смолы и меркаптана. Как показывают ИК-спектры, в жестких условиях термообработки катионита КУ-2 на воздухе и в среде изопентана возможна миграция сульфогрупп из пара- в мета-положение и образование полифенильных связей, сопровождающееся снижением эквивалентного коэффициента влагоемкости¹¹². Являясь участником гидролиза сульфокатионитов, связанная вода оказывает большое влияние на протекание реакций (1) и (2)²¹⁶ (см. табл. 5). С ростом содержания воды в катионите относительные потери емкости изменяются по кривой с максимумом, положение и величина которого зависят от природы среды. На воздухе максимальные потери емкости имеют место у смолы с 24% H₂O. Увеличение скорости гидролиза сульфогрупп с ростом содержания воды в смоле до 24% вызвано, вероятно, не только автокаталитическим действием серной кислоты²¹⁶, но также облегчением транспорта ионов H₃O⁺ к гидролизующейся связи C—S. С дальнейшим ростом содержания воды в смоле происходит естественное разбавление H₂SO₄ в фазе ионита и снижение ее каталитического действия. В контакте с изоамиленами потери емкости максимальны у образца смолы, обезвоженного при 110°.

В развитие представлений²¹⁶ следует высказать предположение, что кроме окислительно-восстановительного взаимодействия между серной кислотой и восстановительными группами смолы или среды представляется вероятным прямое восстановление сульфогрупп олефинами с образованием серусодержащих соединений. Наиболее благоприятно (по данным табл. 5) для протекания таких процессов использование смолы, обезвоженной при 150°.

ТАБЛИЦА 5

Влияние содержания воды в смоле КУ-2 на ее термостойкость при 150°
(по данным²¹⁶)

№ опыта	Содержание воды в смоле, %	Относительные потери емкости смолы, %							
		на воздухе				в среде изоамиленов			
		за 1 сутки		за 2 суток		за 1 сутки		за 2 суток	
		R _K	R _A	R _K	R _A	R _K	R _A	R _K	R _A
1	*	2,4	1,8	2,8	2,0	4,0	2,4	7,1	2,4
2	**	6,6	6,5	7,5	8,2	13,1	5,0	25,8	2,8
3	24,2	12,2	14,0	18,0	19,5	8,6	6,6	14,4	6,2
4	48,4	9,6	9,2	10,0	10,0	9,6	8,2	9,0	11,2
5	57,3	6,2	6,8	8,2	9,0	4,8	6,8	8,6	8,8

* Катионит обезвожен при 150°; ** — при 110°.

Если при выборе катализатора для проведения реакций органического синтеза руководствоваться только соображениями термостойкости, то следует отдать предпочтение катионитам глубокого обезвоживания. Однако удаление воды может затруднить диссоциацию активных групп и тем самым отрицательно сказаться на каталитической активности катионита. Исследование каталитической активности катионита КУ-2 показало, что при 150° смола в состоянии предельного набухания катализует реакции изомеризации 3-метилбутена-1 в 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1²²¹, гидратации изоамиленов в третичный амиловый спирт и полимеризации олефинов²¹⁶. В присутствии катионита с содержанием воды до 24% гидратация изоамиленов вообще не идет, а имеет место только полимеризация. Неспособность гидратной воды катионита КУ-2 с влажностью 24,2% (или 3,5 ммоль H₂O/мг-экв сульфогрупп) участвовать в реакции гидратации, вероятно, обусловлена высокой прочностью ее связи с сульфогруппами. Это подтверждается данными работы²²², свидетельствующими о поглощении первых трех молекул воды на каждую сульфогруппу смолы с большим тепловым эффектом. Катионит КУ-2, обезвоженный при 110°, обладает наибольшей каталитической активностью к полимеризации изоамиленов, а дальнейшее обезвоживание при 150 и 175° понижает ее²¹⁶.

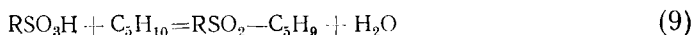
Помимо полимеров, на основании ИК-спектров в катализатах установлено присутствие серосодержащих и небольших примесей ароматических соединений — продуктов деструкции полимерной матрицы. Методами химического, потенциометрического и полярографического анализа в катализате было установлено присутствие элементарной серы, меркаптанов, алкилсульфидов¹¹². Превышение общего содержания серы, найденного элементарным анализом катализаторов, над суммарным ее количеством в виде указанных соединений отнесено к полисульфидам и сульфоксидам¹¹².

В газовой фазе были обнаружены SO₂ и H₂S¹²⁵. Отметим, что в опытах, проводимых в среде изопентана и на воздухе, в газовой фазе присутствовал только SO₂, а в водных вытяжках — H₂SO₄ и H₂SO₃¹²⁵.

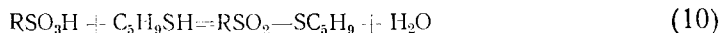
Резюмируя изложенное, можно представить всю гамму реакций, протекающих при нагревании катионита КУ-2 в углеводородах^{112, 146} следующим образом.

В фазе смолы. Уменьшение обменной емкости определяется гидролизом сульфогрупп с участием остаточной воды по реакции (1). Наряду с гидролизом сульфогрупп протекает окислительно-восстановительное взаимодействие образовавшейся серной кислоты с восстановительными группами макромолекулы по реакции (2). Изменения катионитов в сре-

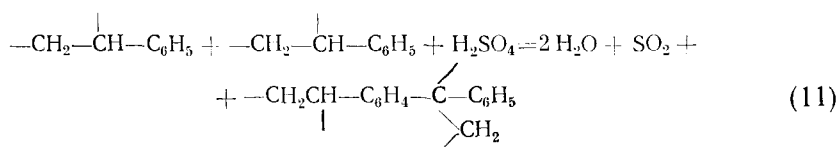
дах, не подвергающихся химическим превращениям, ограничиваются этими двумя реакциями. В среде олефинов возможно образование сульфонов:



и тиозфиров сульфокислот:

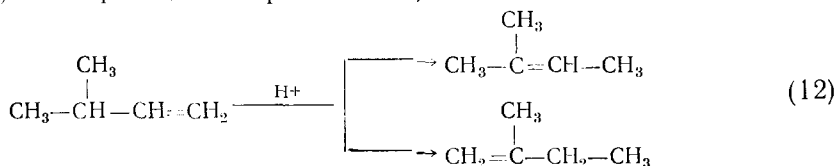


Вполне вероятно, что образование полифенильных сшивок протекает с участием серной кислоты:



В жидкой фазе возможны следующие превращения:

1. Процессы с участием изоамиленов, катализируемые ионами H^+ смолы: а) изомеризация олефинов ^{112, 221};



б) полимеризация изоамиленов

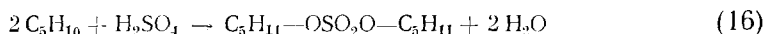
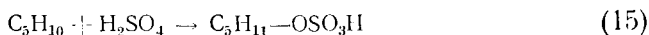


в) гидратация изоамиленов:

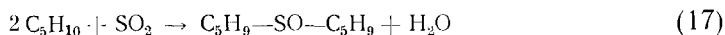


2. Реакции взаимодействия олефинов с продуктами десульфирования:

а) образование сульфонатов:



б) образование сульфоксидов ²²³:



в) образование меркаптанов:



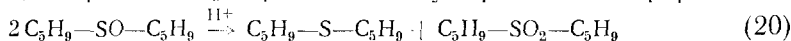
г) образование полисульфидов:



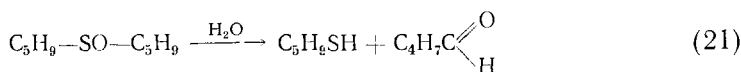
Сера, расходуемая в реакции (19), образуется при взаимодействии сернистого газа с сероводородом: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Превращения производных олефинов:

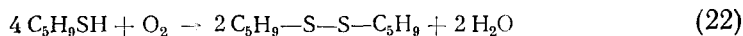
а) диспропорционирование сульфоксидов в сульфоны и тиозфиров:



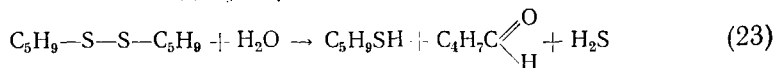
б) образование альдегидов и меркаптанов из сульфоксидов:



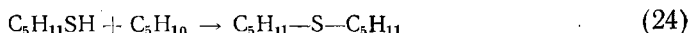
в) образование диалкилдисульфидов в присутствии кислорода воздуха:



г) взаимодействие диалкилдисульфидов с водой:



д) образование тиоэфиров:



Вся эта сложная система превращений, включая и каталитические реакции, оказывает решающее влияние на термостойкость катионита КУ-2 в среде третичных амиленов и определяет состав образующихся продуктов.

Существование связи между термической устойчивостью катионитов и каталитическими превращениями среды подтверждают аналогичные исследования смол в спиртах^{217, 224}, феноле²²⁵ и ацетоне²²⁵.

Как видно из табл. 6, термостойкость катионитов КУ-1 и КУ-2 зависит от природы спиртов.

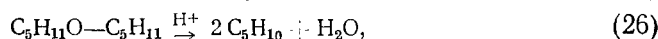
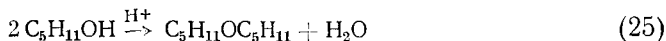
ТАБЛИЦА 6

Термостойкость сульфокатионитов в спиртах^{217, 224}

Темпе- ратура, °C	Длитель- ность опы- та, час.	Потери емкости смолы, %									
		этиловый спирт		n-амиловый спирт		изоамиловый спирт				дециловый спирт	
						первичный		третичный			
		R _k	R _a	R _k	R _a	R _k	R _a	R _k	R _a	R _k	R _a
Катионит КУ-1											
125	24	55,2	22,5	62,2	18,7	59,3	15,3	43,1	38,8	26,8	22,5
150	24	92,9	73,5	100	80,4	96,5	69,5	96,1	70,0	39,2	20,0
Катионит КУ-2											
150	10	3,0	2,6	7,1	5,5	3,6	5,0	7,4	6,6	10,0	4,8
	24	7,0	5,8	12,0	12,0	9,4	8,6	12,4	11,4	15,6	6,2
	48	8,2	6,8	15,2	11,6	17,2	13,2	14,4	12,2	18,5	1,6

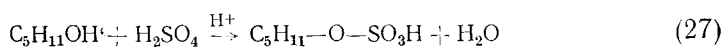
С увеличением размеров молекул спирта потери емкости катионита КУ-2 возрастают, а у КУ-1 уменьшаются. При 150° за 24 часа катионит КУ-1 практически полностью десульфидируется. При 125° потери емкости катионита КУ-1 в этиловом, n-амиловом и первичном изоамиловом спирте практически одинаковы, но значительно выше, чем в третичном изоамиловом или дециловом спирте. При 100° влияние природы спирта на термостойкость катионита КУ-1 нивелируется и потери емкости за 24 и 120 часов в этаноле составляют 16,6 и 36%, а в деканоле 12,2 и 38,8% соответственно²²⁴.

Наблюдаемое несоответствие между R_k и R_a нельзя объяснить протеканием окислительно-восстановительных реакций типа (2), поскольку в присутствии сульфокатионитов спирты дегидратируются до простых эфиров и олефинов³⁵:



а выделяющаяся в реакциях (25), (26) вода разбавляет серную кислоту, понижая ее окислительно-восстановительный потенциал. Поскольку в газовой фазе отсутствовали серосодержащие соединения, то несовпадения

значений R_k и R_a объяснялись предположением об образовании сложных эфиров спиртов с серной кислотой и сульфогруппами смолы^{217, 224}



С увеличением размеров молекул спирта коэффициент сольватации катионита КУ-2 падает, а соответствующее этому возрастание концентрации активных групп ускоряет образование эфира²²⁴. Эти причины способствуют ускорению термического гидролиза катионитов в спиртах по сравнению со скоростью этого процесса в воде²²⁴.

При рассмотрении термостойкости катионита КУ-2 в среде фенола и ацетона²²⁵ возникает кажущееся нарушение обычного характера связи каталитических превращений среды и устойчивости катионитов. Фенол в присутствии катионита КУ-2 не подвергается химическим превращениям, за исключением окисления кислородом воздуха. Ацетон даже на холоду дает различные продукты конденсации и воду. Казалось бы, катионит КУ-2 в ацетоне должен быть менее термостойким, чем в феноле. Однако данные эксперимента указывают на понижение термостойкости смолы при переходе от ацетона к смесям его с фенолом и к фенолу²²⁵. Эта «аномалия» объясняется тем, что при конденсации ацетона выделяется большое количество воды, которая сорбируется смолой и способствует повышению ее термостойкости²¹⁶.

Продукты конденсации ацетона, накапливаясь в «порах» катионита, экранируют сульфогруппы и могут привести к потере каталитической активности смолы даже при отсутствии термического гидролиза. Процесс экранирования сульфогрупп следует отличать от блокировки их за счет прямого взаимодействия с молекулами среды и образования соединений типа сложных эфиров (со спиртами).

Таким образом, проведенные исследования дают представление о специфичности процессов, протекающих в макромолекулах ионитов в органических средах. Во-первых, здесь четко выявляется связь между термической устойчивостью и каталитической активностью катионитов. Во-вторых, термический гидролиз катионитов в органических средах не является единственной причиной уменьшения обменной емкости, конкурируя с блокировкой и экранированием ионообменных групп. В-третьих, величина относительной потери емкости катионита в органических средах определяется составом и свойствами реакционной массы в целом (включая продукты реакции), а не только введенного в опыт жидкого реагента. Вопрос о влиянии на термостойкость распределения компонентов между жидкой фазой и смолой, к сожалению, до сих пор не ставился.

* * *

Накопленный экспериментальный материал позволяет заключить, что основной причиной уменьшения обменной емкости ионообменных материалов при нагревании и воздействии агрессивных сред является отщепление функциональных групп, которое в большинстве случаев связано с их гидролизом. Среди многочисленных факторов, оказывающих влияние на прочность связи активных групп с матрицей, а потому и на термический гидролиз катионитов, особое значение имеют природа среды, в которой проводится термическая обработка, химическое строение макромолекулы ионита, природа функциональной группы и ее противоиона.

Среда, в которой нагревается ионит, оказывает влияние на уменьшение обменной емкости в следующих четырех случаях: 1) если сама среда

или продукты ее превращений реагирует с функциональными группами; 2) если среда подвергается каталитическим превращениям с участием противоиона функциональной группы (полимеризация углеводов, этерификация спиртов, конденсация кетонов и т. д.); 3) если молекулы среды образуют нестойкие продукты присоединения к функциональным группам, в том числе π -комплексы; 4) если «поры» зерен смолы заполняются продуктами превращения среды, экранирующими функциональные группы (продукты конденсации ацетона, полимеризации олефинов и т. д.).

Отсюда следует, что необходимость рассмотрения термической устойчивости и каталитической активности ионообменных материалов в единстве и взаимодействии диктуется не только интересами правильного подбора катализаторов, но соображениями причинной связи этих свойств на молекулярном уровне.

Проведенными исследованиями выявлены некоторые интересные связи между химическим строением ионитов и их термической устойчивостью. Как и в низкомолекулярных сульфокислотах, электронодонорные фенольные гидроксилы сульфофенолформальдегидных катионитов облегчают реакции электрофильного замещения. Поэтому все высокомолекулярные фенолсульфокислоты легче подвергаются гидролизу, уступая по термостойкости в исследованных средах сульфокатионитам с полистиролдивинилбензольной матрицей. Катионит СБС уступает по термостойкости смоле КУ-2, возможно, вследствие более сильного поляризующего действия на связь $C-S$ дивинильных групп по сравнению с дивинилбензольными. С увеличением степени сшивки сульфополистирольных катионитов скорость гидролиза сульфогрупп возрастает. Таким образом, варьирование химического строения матрицы может быть эффективным путем планомерного синтеза термостойких катионитов.

При одинаковом строении матрицы склонность катионитов к термическому гидролизу и другим процессам, ведущим к изменению обменной емкости, зависит от природы активной группы. Этот аспект нуждается в дальнейшем обстоятельном изучении, но уже сейчас можно сказать, что сульфокатиониты уступают по устойчивости фосфорнокислотным и карбоксильным смолам.

Водородные формы катионитов, подобно обычным кислородным кислотам, менее устойчивы, чем соответствующие соли. Впрочем, следует подчеркнуть, что термостойкость солевых форм катионитов, несмотря на их важность, исследовалась очень мало; этот пробел необходимо восполнить в ближайшем будущем.

Однако основной задачей в исследовании термической и химической устойчивости ионообменных материалов, по нашему мнению, является изучение элементарных процессов, протекающих в ионитах и приводящих к ухудшению их эксплуатационных свойств, а также установление кинетических закономерностей, описывающих эти процессы. Прогресс в этой области, несомненно, будет способствовать развитию методов планомерного синтеза ионообменных материалов с заданными свойствами, удовлетворяющих запросам современной науки и техники.

* * *

За время пребывания рукописи в редакции были опубликованы некоторые работы, углубляющие состояние наших сведений о термической устойчивости катионитов. К их числу относятся обстоятельные исследования термостойкости с применением термогравиметрического метода²²⁶⁻²²⁸, новые обобщения о термоокислительной деструкции карбоксильных катионитов²²⁹.

В отдельных работах^{230, 231} ставится вопрос о сроке службы катионитов при их использовании в промышленных условиях в качестве катализаторов органических реакций

при 130—150°. Ссылаясь на опыт работы, авторы статьи²³⁰ указывают, что после 40—45 дней использования в качестве катализатора реакции алкилирования катионит КУ-2 утрачивает свою активность и не регенерируется. По нашему мнению, разработка методов регенерации катионитов требует самого пристального внимания и является актуальной для их практического использования в ряде каталитических реакций, выполняемых при повышенной температуре.

Особого упоминания заслуживают работы Паушкина и его учеников^{232—235} по синтезу термостойких катионитов с системой ароматических ядер в цепи сопряжения. Следует, однако, отметить, что для оценки перспективности новых катионитов необходимо провести фронтальное изучение их термостойкости в различных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, **37**, 2024 (1968).
3. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, ИЛ, М., 1962.
4. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959.
5. И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Сб. Теория и практика применения ионообменных материалов, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 35.
6. А. А. Васильев, Сб. Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 89.
7. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. химии, **24**, 69 (1955).
8. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, ЖПХ, **31**, 1692 (1958).
9. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, Там же, **32**, 150 (1959).
10. А. А. Васильев, Там же, **30**, 1022 (1957).
11. Р. Куни, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИЛ, М., 1952, стр. 151.
12. A. M. Phipps, D. N. Hume, Anal. Chem., **39**, 1755 (1967).
13. K. Govindaraju, Anal. Chem., **40**, 24 (1968).
14. F. W. E. Strelow, C. J. Libenberg, C. N. Nottle, J. C. Afric. Chem. Inst., **21**, 93 (1968).
15. L. Wodkiewicz, R. Dybezyński, J. Chromatogr., **32**, 394 (1968).
16. F. W. E. Strelow, W. J. Louw, C. H. Weinert, Anal. Chem., **40**, 2021 (1968).
17. J. Pauwels, K. Louer, Ztschr. Anal. Chem., **240**, 225 (1968).
18. П. Е. Тулушов, М. А. Жуков, А. Б. Пашков, Б. Я. Кельман, Сб. Ионообменные мембраны в электролизе, «Химия», Л., 1970, стр. 33.
19. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, ЖПХ, **38**, 1072 (1965).
20. A. O. Jacubovic, J. Chem. Soc., **1960**, 4820.
21. Б. К. Преображенский, А. В. Калямин, О. М. Лилова, Ж. неорг. химии, **2**, 1164 (1957).
22. G. Brunisholz, R. Roulet, Helv. chim. acta, **53**, 126 (1970).
23. Б. К. Преображенский, О. М. Лилова, А. Н. Добронравова, Е. Д. Тетерин, Ж. неорг. химии, **1**, 2294 (1956).
24. C. Schoumacher, E. Merciny, G. Duyckaerts, J. Chromatogr., **31**, 510 (1967).
25. D. O. Campell, S. R. Buxton, Ind. Eng. Chem. Process, Design and Developm., **9**, 89 (1970).
26. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев, Изв. АН КазССР, **1967**, № 2, 5.
27. J. E. Powell, H. R. Burkholder, J. Chromatogr., **29**, 210 (1967).
28. G. Brunisholz, R. Roulet, Chimia, **21**, 188 (1967).
29. V. Koprás, N. Fojtik, Chem. Zvesti, **22**, 333 (1968).
30. Ю. И. Усатенко, Л. И. Гуреева, Зав. лаб., **22**, 781 (1956).
31. D. E. Weiss, B. A. Bolto, R. Mc Neill, A. S. Macpherson, R. Siudak, E. A. Swinton, D. Willis, Austral. J. Chem., **19**, 589 (1966).
32. D. E. Weiss, B. A. Bolto, R. Mc Neill, A. S. Macpherson, R. Siudak, D. Willis, Austral. J. Chem., **19**, 791 (1966).
33. Аноним., Bull. Amer. Railway Assoc., **55**, 361 (1953).
34. Ю. В. Кузнецов, В. Н. Шебетковский, А. Г. Трусков, Основы дезактивации воды, Атомиздат, М., 1968, стр. 131.
35. Н. Г. Полянский, Усп. химии, **31**, 1046 (1962), **39**, 504 (1970).
36. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы, Атомиздат, М., 1965.
37. G. W. Bodamer, R. Kunin, Ind. Eng. Chem., **45**, 2577 (1953).
38. C. Pulido, Acta Chem. Scand., **10**, 49 (1956).
39. S. Fischer, R. Kunin, Anal. Chem., **27**, 1191 (1955).
40. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, ГХИ, М., 1960.
41. Н. Г. Полянский, ЖПХ, **33**, 1108 (1960).

42. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, Там же, **35**, 2281 (1962).
43. К. М. Салдадзе, Н. Г. Полянский, А. Б. Пашков, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 77.
44. H. P. Gregor, J. Belle, R. A. Markus, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1984 (1954).
45. G. Scatchard, N. J. Anderson, J. Phys. Chem., **65**, 1536 (1961).
46. W. P. Arnold, New England J. Med., **145**, 331 (1951).
47. П. Е. Тулулов, ЖПХ, **39**, 1661 (1966).
48. П. Е. Тулулов, В. П. Гребень, А. И. Касперович, Химия высоких энергий, **3**, 274 (1969).
49. Г. Д. Базилова, З. В. Климова, К. М. Салдадзе, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», Л., 1969, стр. 200.
50. Е. Б. Тростянская, сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 11.
51. G. Sundvist, Acta chem. Scand., **15**, 1485 (1961).
52. N. E. Torp, K. W. Pepper, J. Chem. Soc., London, 1949, 3299.
53. К. М. Салдадзе, Е. А. Божевольников, Сб. трудов Института химических реактивов, 1951, вып. 20, стр. 125.
54. J. R. Kirby, A. J. Baldwin, Anal. Chem., **40**, 689 (1968).
55. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Ж. аналит. химии, **11**, 578 (1956).
56. T. Sasaci, A. Inaba, Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 1 (1951).
57. G. Günther, H. Staude, Z. Phys. Chem., **206**, 126 (1957).
58. W. C. Baumann, J. R. Skidmore, R. H. Osmon, Ind. Eng. Chem., **40**, 1350 (1948).
59. J. Ungar, Anal. Chem., **34**, 413 (1962).
60. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, Г. А. Петрова, сб. Хроматография, Изд. ЛГУ, Л., 1956, стр. 51.
61. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев, Сб. Трудов Казанского химико-технол. ин-та, **22**, 33 (1957).
62. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, см. ⁵, стр. 110.
63. А. А. Васильев, В. С. Матросова, ЖПХ, **37**, 2493 (1964).
64. А. А. Васильев, Там же, **40**, 1101 (1967).
65. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, Там же, **41**, 2261 (1968).
66. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев, см. ⁶¹, стр. 42.
67. П. Е. Тулулов, ЖПХ, **42**, 78 (1969).
68. Н. Г. Полянский, В. И. Вишневецкая, А. П. Родионова, Изв. вузов, химия и хим. технол., **3**, 96 (1960).
69. О. Самуэльсон, Ионообменные разделения в аналитической химии, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 35.
70. К. М. Салдадзе, В. Б. Каргман, Н. Б. Галицкая, Сб. Химически активные полимеры, «Наука», Л., 1969, стр. 193.
71. А. А. Васильев, ЖПХ, **32**, 297 (1959).
72. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, Там же, **31**, 1273 (1958).
73. А. А. Васильев, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Там же, **32**, 2650 (1959).
74. М. Н. Цыпкина, Г. И. Махновская, В. В. Сергеева, Там же, **35**, 2440 (1962).
75. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, Там же, **31**, 1527 (1958).
76. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, **14**, 472 (1959).
77. Н. А. Словохотова, В. А. Никашина, М. М. Сенявин, ЖФХ, **35**, 2387 (1961).
78. Н. И. Сударикова, Автореферат канд. диссертации. Объединенный Совет институтов физико-органической химии, общей и неорганической химии и института торфа АН БССР. Минск, 1970.
79. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, К. В. Филиппова, Ж. аналит. химии, **8**, 220 (1953).
80. H. A. Shah, S. L. Bafna, J. Indian Chem. Soc., **29**, 187 (1952).
81. T. Westermarck, Acta chem. Scand., **14**, 1858 (1960).
82. R. Cole, H. L. Shulman, Ind. Eng. Chem., **52**, 859 (1960).
83. O. D. Bonner, J. C. Moorefield, J. Phys. Chem., **58**, 555 (1954).
84. E. R. Tompkins, J. Chem. Educ., **26**, 32 (1949).
85. T. R. E. Kressman, J. A. Kitchenner, J. Chem. Soc., **1949**, 1190.
86. В. И. Исагулянц, Е. В. Паниди, ЖПХ, **34**, 1578 (1961).
87. Н. Г. Полянский, Там же, **32**, 735 (1959).
88. Н. Г. Полянский, Изв. вузов, химия и хим. технол., **1958**, 152.
89. H. P. Gregor, J. I. Bregman, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2370 (1948).
90. M. Mattison, O. Samuelson, Acta Chem. Scand., **12**, 1395 (1958).
91. K. A. Kraus, R. J. Raridon, J. Phys. Chem., **63**, 1901 (1959).

92. В. Л. Богатырев, Иониты в смешанном слое, «Химия», Л., 1968, стр. 14.
93. Г. А. Разуваев, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, ДАН, **139**, 1128 (1961).
94. K. W. Pepper, D. Reichenberg, D. K. Hale, J. Chem. Soc., **1952**, 3129.
95. H. P. Gregor, K. M. Held, J. Bellin, Anal. Chem., **23**, 620 (1951).
96. Г. М. Панченков, В. И. Горшков, Высокомолекулярные соединения, **3**, 177 (1961).
97. K. W. Pepper, J. Appl. Chem., **1**, 124 (1951).
98. В. И. Горшков, О. И. Воронцова, М. С. Сафонов, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 99.
99. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, Химия высоких энергий, **4**, 275 (1970).
100. S. A. Bernhard, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1798 (1953).
101. Б. А. Догадкин, К. Печковская, Л. Черникина, Коллоид. ж., **8**, 31 (1946).
102. В. И. Горшков, В. И. Словецкий, Г. М. Панченков, Там же, **23**, 345 (1961).
103. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Там же, **23**, 346 (1961).
104. Д. Х. Фриман, Сб. Ионный обмен. «Мир», М., 1968, 332.
105. В. И. Горшков, Автореф. канд. диссерт., МГУ, М., 1958.
106. В. П. Мелешко, О. И. Мягкой, Коллоид. ж., **19**, 684 (1957).
107. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962, стр. 219.
108. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, В. С. Маркевич, Коллоид. ж., **25**, 209 (1963).
109. В. Л. Богатырев, А. И. Вулих, С. И. Соколова, ЖПХ, **39**, 1760 (1966).
110. F. T. Fang, Proc. 3rd Intern. Cong. Catalysis, Amsterdam, **2**, 90 (1964).
111. Г. К. Садовская, В. А. Никашина, Н. А. Словохотова, М. М. Сенявин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 396.
112. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, ЖПХ, **38**, 910 (1965).
113. Б. Н. Ласкорин и др., Зав. лаб., **34**, 966 (1968).
114. А. А. Васильев, К. К. Калинин, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов. «Наука», М., 1968, стр. 79.
115. В. И. Парамонова, Г. П. Никитина, Г. А. Акопов, Радиохимия, **10**, 638 (1968).
116. В. И. Парамонова, Г. П. Никитина, Г. А. Акопов, Там же, **10**, 646 (1968).
117. J. E. Gordon, Chem. a. Ind., **1962**, 267.
118. S. Kinastowski, Z. Rajak, С. г., **252**, 1774 (1961).
119. R. H. Dinius, G. R. Choprin, J. Phys. Chem., **68**, 425 (1964).
120. J. P. Villiers, J. R. Parrish, J. Polymer Sci., **A2**, 1331 (1964).
121. D. N. Stamires, J. Turkevich, J. Am. Chem. Soc., **86**, 757 (1964).
122. Н. И. Николаев, В. И. Муромцев, Г. Г. Чувилева, М. Д. Калинин, А. Д. Наумов, Кинетика и катализ, **8**, 1120 (1968).
123. J. L. Mackey, R. L. Collins, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 655 (1967).
124. И. П. Суздаев, А. С. Плачинда, Е. Ф. Макаров, В. А. Долгополов, ЖФХ, **41**, 2831 (1967).
125. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов, «Наука», М., 1964, стр. 145.
126. Л. В. Нидрак, В. Т. Грабб, Сб. Топливные элементы, «Судостроение», Л., 1966, стр. 225.
127. Деминерализация методом электролиза, Атомиздат, М., 1963.
128. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 71.
129. T. R. E. Kressman, F. L. Tye, Disc. Faraday Soc., **1956**, 185.
130. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, Электрохимия, **5**, 563 (1969).
131. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман, Ионообменные мембраны и их применение, Атомиздат, М., 1961.
132. F. L. Tye, Disc. Faraday Soc., **1956**, 200.
133. R. Schlögl, B. Stein, Z. Electrochem., **62**, 340 (1958).
134. J. T. Clarke, J. A. Marinsky, W. Juda, N. W. Rosenberg, S. Alexander, J. Phys. Chem., **56**, 100 (1952).
135. W. Juda, N. W. Rosenberg, J. A. Marinsky, A. A. Kasper, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3736 (1952).
136. Н. И. Исаев, В. А. Шапошник, Зав. лаб., **31**, 1213 (1965).
137. В. Д. Ваганов, Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, К. Ж. Кулумбетова, Сб. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964, стр. 176.
138. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, **1965**, 155.
139. К. М. Салдадзе, Сб. Исследование в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 114.
140. К. М. Салдадзе, З. Г. Демонтерик, см. ⁶, стр. 106.
141. Г. А. Евланов, Н. Е. Сафьянова, Изв. вузов, химия и хим. технол., **6**, 341 (1963).

142. Н. Г. Полянский, Природа, **1957**, № 9, 102.
143. Н. Г. Полянский, Уч. записки Даугавпилсского гос. пед. ин-та, **2**, 121 (1959).
144. Н. Г. Полянский, см. ⁴³, стр. 72.
145. Н. Г. Полянский, В. И. Вишневская, Ю. М. Миж-Мпшин, Высокомол. соед., **8**, 1249 (1959).
146. Н. Г. Полянский, Докт. диссерт., ЛГУ, Л., 1969.
147. Н. Г. Полянский, Сб. Катализ в высшей школе, МГУ, М., **2**, 242 (1962).
148. А. А. Васильев, см. ⁶, стр. 89.
149. K. Dušek, R. Chrošćek, Chem. Průmysl, **10**, 267 (1960).
150. А. С. Конищева, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, см. ¹¹⁴, стр. 115.
151. З. П. Суранова, А. А. Морозов, О. Я. Грабчук, см. ¹²⁵, стр. 133.
152. G. Naumann, Chem. Technik, **11**, 18 (1959).
153. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншейдт, К. П. Папукова, Т. Н. Комякова, ЖПХ, **37**, 1624 (1964).
154. Р. Гриссбах, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963, стр. 488.
155. Н. Г. Полянский, Изв. АН ЛатвССР, **1957**, № 12, 163.
156. Н. Г. Полянский, Г. Л. Шик, Уч. зап. Даугавпилсского пединститута, **2**, 133 (1959).
157. Н. Г. Полянский, Г. Л. Шик, Вестник технич. и экономич. информации, **1960**, № 3, 43.
158. Н. Г. Полянский, Изв. вузов, химия и хим. технол., **1960**, 276.
159. В. С. Солдатов, А. И. Цукурова, А. И. Покровская, ЖФХ, **42**, 428 (1968).
160. О. Р. Скороход, М. Л. Табуло, Л. И. Дорофеева, Коллоид. ж., **26**, 100 (1964).
161. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A10**, 157 (1968).
162. В. С. Солдатов, А. И. Покровская, Л. И. Цукурова, ЖФХ, **42**, 1258 (1968).
163. О. Н. Карпов, В. В. Климов, В. И. Волков, Там же, **42**, 2295 (1968).
164. Г. Л. Старобинец, М. П. Седнев, А. И. Покровская, Г. С. Мартинчик, Сб. научных работ, Минск, 1960, вып. 1, 214.
165. G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 2955 (1969).
166. Ю. М. Марчевская, О. Д. Куриленко, ЖФХ, **39**, 2849 (1965).
167. J. Inczedy, Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern, Budapest, 1964, стр. 36.
168. C. Calmon, T. R. E. Kressman, Ion Exchangers in organic and Biochemistry, N. Y., 1957.
169. Г. Л. Старобинец, Л. И. Севостьянова, Г. Н. Булацкая, ЖПХ, **33**, 690 (1960).
170. Н. Г. Перышкина, Н. И. Сударикова, В. С. Солдатов, Вестник АН БССР, сер. хим., **1965**, № 1, 20.
171. A. Charigo, P. Seidler, European Polymer J., **1**, 189 (1965).
172. О. Н. Мягкой, Т. Г. Суслина, сб. Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж, Изд. ВГУ, 1968, вып. 2, 33.
173. Б. Кеттеле, Г. Бойд, Сб. Хроматографическое разделение ионов ИЛ, М., 1949, стр. 159.
174. G. Dickel, L. Nieciecki, Ztschr. Electrochem., **59**, 913 (1955).
175. Г. Осборн, Синтетические ионообменники, «Мир», М., 1964, стр. 30.
176. F. K. Lindsay, L. F. Wirth, A. M. Durinski, Ind. Eng. Chem., **43**, 1062 (1951).
177. G. E. Boyd, B. A. Soldano, O. D. Bonner, J. Phys. Chem., **58**, 456 (1954).
178. B. A. Soldano, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 117 (1953).
179. Н. Г. Полянский, Н. Л. Полянская, Е. И. Люстгартен, А. И. Никитина, сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 146.
180. Н. Г. Полянский, см. ¹¹⁴, стр. 109.
181. П. Е. Тулупов, А. И. Касперович, см. ¹⁷⁹, стр. 75.
182. П. Е. Тулупов, С. И. Бельфер, К. М. Салдадзе, см. ¹⁷⁹, стр. 53.
183. Э. Е. Джильберт, Сульфирование органических соединений, «Химия», М., 1969, стр. 370.
184. К. М. Салдадзе, Н. Л. Лукьянова, см. ⁴⁹, стр. 211.
185. К. Д. Джандосова, И. Н. Азербайев, Ф. Т. Шостак, Изв. АН Каз ССР, сер. хим., **1969**, № 1, 62.
186. В. А. Макарова, М. В. Певницкая, В. Д. Гребенюк, Изв. Спб. отд. АН СССР, **1969**, вып. 6, № 14, 118.
187. Б. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, М. И. Маковецкий, Изв. АН БССР, **1964**, № 4, 48.
188. Н. Г. Полянский, Изв. вузов, химия и хим. технол., **1958**, 164.
189. А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина, см. ⁴³, стр. 122.

190. Н. Н. Маторина, А. Н. Попов, ЖФХ, **32**, 2557 (1958).
191. W. C. Ваушанп, Ind. Eng. Chem., **38**, 46 (1946).
192. В. А. Клячко, А. А. Кастальский, Очистка воды для промышленных водопроводов, Стройиздат, М., 1951, стр. 198.
193. Ф. Наход, Д. Шуберт, Ионообменная технология, М., Металлургиздат, 1959.
194. М. А. Потапова, Н. И. Петрова, К. М. Ольшанова, К. М. Салдадзе, сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 113.
195. А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Т. А. Васильева, ЖПХ, **35**, 2288 (1962).
196. S. Munari, F. Vigo, G. Tealdo, C. Rossi, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1563 (1967).
197. S. Munari, F. Vigo, G. Tealdo, C. Rossi, J. Polymer Sci., **B4**, 547 (1966).
198. Е. И. Казанцев, М. В. Виноградов, Ю. А. Макеев, Н. В. Сапогов, Л. И. Трофимова, см. ¹¹⁴, стр. 102.
199. Е. И. Казанцев, Н. В. Сапогов, В. М. Виноградов, Изв. вузов, химия и хим. технол., **1968**, 780.
200. Е. И. Казанцев, В. М. Виноградов, Тезисы докл. 2-й научно-технической конф. Уральского политех. ин-та, Свердловск, 1969.
201. В. В. Алексеева, Ю. И. Остроушко, Л. И. Водолазов, Ю. Н. Федулов, Г. С. Пахомова, Т. А. Тирмац, ЖПХ, **42**, 396 (1969).
202. В. И. Атрошенко, Я. И. Аснин, З. А. Никитская, Хим. пром., **7**, 551 (1960).
203. W. Wood, J. Phys. Chem., **61**, 832 (1951).
204. R. Wiley, E. Reich, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 3174 (1968).
205. Е. И. Казанцев, В. М. Виноградов, Изв. вузов, химия и хим. технол., **13**, 54 (1970).
206. R. B. Hodgdon, J. Polymer Sci., **A1**, **6**, 171 (1968).
207. L. F. Wirth, C. A. Feldt, K. Odland, Ind. Eng. Chem., **53**, 638 (1961).
208. Н. Д. Таланов, Г. В. Астахова, ЖПХ, **39**, 1907 (1966).
209. Т. В. Меквабшвили, К. М. Салдадзе, Б. Я. Кельман, см. ⁴⁹, стр. 205.
210. см. ⁴⁹, стр. 113.
211. см. ¹⁶⁸, стр. 658.
212. F. Andreas, Chem. Technik., **11**, 24 (1959).
213. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, см. ¹³⁹, стр. 188.
214. А. Т. Меняйло, М. Я. Клименко, З. Н. Верховская, М. М. Афанасьев, Хим. пром., **7**, 544 (1960).
215. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, ЖПХ, **37**, 2686 (1964).
216. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, Там же, **36**, 2244 (1963).
217. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, М. А. Шабуров, см. ¹²⁵, стр. 137.
218. Д. С. Быстров, ДАН, **154**, 407 (1964).
219. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, Нефтехимия, **4**, 860 (1964).
220. П. Е. Тулулов, ЖФХ, **39**, 2708 (1965).
221. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулулов, Авт. свид. СССР 172308; Бюлл. изобрет., **1965**, № 13.
222. Л. К. Архангельский, Е. А. Матерова, сб. Физико-химические свойства растворов, ЛГУ, Л., 1964, стр. 163.
223. H. Szmant, Organic Sulfur Compounds (N. Kharash), N. Y., Pergamon Press, Chapt. 16, 1961.
224. П. Е. Тулулов, ЖПХ, **39**, 2434 (1966).
225. П. Е. Тулулов, Ю. И. Белоногова, Там же, **39**, 2535 (1966).
226. И. Ф. Глейм, В. А. Мойченко, В. С. Солдатов, Сб. Ионный обмен и иониты, М., «Наука», 1970, стр. 58.
227. В. С. Солдатов, З. Р. Павловская, И. Ф. Глейм, Там же, стр. 64.
228. З. Н. Эйриш, М. В. Эйриш, М. В. Виттих, Изв. АН КазССР, сер. хим., **20**, 32 (1970).
229. И. Н. Ляпунов, Е. И. Казанцев, В. М. Косарев, Изв. вузов, химия и хим. технол., **13**, 1606 (1970).
230. П. С. Белов, И. Е. Либинштейн, Н. М. Егоров, Химия и технол. топлив и масел, № 4, 17 (1970).
231. Б. С. Коновалов, П. С. Белов, Хим. пром., **1969**, 732.
232. Я. М. Паушкин, С. В. Мещеряков, С. А. Мангасаров, Ионообменные материалы в науке и технике, М. Материалы семинара в Московском доме научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Держинского, 1969, стр. 29.
233. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, С. А. Мангасаров, Л. П. Голубовская, ЖПХ, **43**, 2258 (1970).
234. Я. М. Паушкин, С. В. Логашин, Пластмассы, № 2, 10 (1971).
235. С. В. Логашин, Канд. дисс., Институт нефтехим. и газовой пром., М., 1970.

Тамбовский ин-т химического машиностроения;
Научно-иссл. физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова, Москва