

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XLII

1973 г.

Вып. 9

УДК 541.183.12

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

*П. Е. Тулупов и Н. Г. Полянский*

Настоящая статья является логическим продолжением предыдущего обзора авторов<sup>1</sup> и отражает современное состояние исследований термической устойчивости анионообменных материалов. В статье рассмотрены основные методы исследования термостойкости анионитов и приведены рациональные формулы пересчета величин обменной емкости, облегчающие сопоставление экспериментальных данных различных авторов. Главное внимание удалено обобщению данных о термостабильности различных анионитов на воздухе, в воде и водных растворах, в органических и смешанных средах. Предложен новый механизм процессов изменения ионитов в указанных средах. На его основе получены строгие кинетические уравнения для описания процессов уменьшения обменной емкости по сильноосновным группам, дезамигрирования и деградации аминогрупп анионитов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Намечены дальнейшие задачи работ в области изучения термостойкости ионитов.

Библиография — 112 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1650
II. Методы исследования термической устойчивости анионитов . . . . .	1651
III. Устойчивость анионитов к нагреванию на воздухе . . . . .	1656
IV. Термическая устойчивость анионитов в воде и в водных растворах . . . . .	1659
V. Термическая устойчивость анионитов в органических и смешанных средах . . . . .	1663
VI. Механизм и кинетика процессов, протекающих при нагревании анионитов в воде, водно-органических и органических средах . . . . .	1665

## I. ВВЕДЕНИЕ

Анионообменные смолы, как и катиониты, на практике часто подвергаются термическому воздействию. В ряде случаев нагреванием сопровождается даже предварительная подготовка анионитов к работе с целью возможно более полного удаления иммобилизованной воды или другого растворителя. Некоторые исследователи высушивают аниониты на воздухе<sup>2</sup>, другие — в вакууме при 64°, третьи — в термостате при 100°<sup>3, 4</sup>. Сильноосновные аниониты, независимо от условий сушки, подвергаются глубоким химическим изменениям<sup>5</sup>.

Нередки случаи применения анионитов при повышенной температуре в целях аналитического разделения многокомпонентных смесей<sup>6</sup>, но для обычно практикуемого однократного использования сорбента вопросы долговечности, естественно, не прорабатывались.

Напротив, в катализе ионитами<sup>7</sup> долговечность службы имеет первостепенное значение, определяя возможность многократного использования, а часто и экономическую рентабельность катализатора.

Самым крупным потребителем анионитов (совместно с катионитами) являются предприятия водоподготовки, для которых термостойкость этих высокополимерных электролитов определяет не только экономичность технологических процессов, но и качество деионизированной воды<sup>8, 9</sup>.

Несмотря на огромное научное и практическое значение рассматриваемого вопроса, число работ по термостойкости анионитов не очень ве-

лико, а их уровень, за немногими исключениями, ниже, чем для соответствующей области исследования катионообменных смол<sup>1</sup>.

Отставание работ в области изучения термостойкости анионитов обусловлено недостаточной методической подготовленностью вопроса, сложностью реакций, зачастую параллельно протекающих и, в некоторой мере,— меньшей доступностью образцов для исследования чем в случае катионитов.

Систематическое изучение термостойкости анионитов началось лишь после разработки надежных методов раздельного определения их обменной емкости по активным группам различной основности. Дальнейшее развитие работ в этом направлении во многом зависит от корректности применяемых исследователями методов.

Основное внимание в обзоре, как и в оригинальных работах, удалено аниониту АВ-17 и его аналогам, нашедшим наибольшее распространение в производственных условиях.

## II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АНИОНИТОВ

В этом разделе будут рассмотрены методы, имеющие специфическое значение для анионитов.

Технические аниониты прежде всего очищают от примесей длительной обработкой в колонке или на фильтре 3 N соляной кислотой, а затем промывают водой и переводят в гидроксильную форму пропусканием 1 N водного раствора KOH. С целью кондиционирования указанные операции повторяют дважды, причем последнюю промывку водой заканчивают, как только расход 0,01 N соляной кислоты на титрование 100 мл промывной жидкости снизится до 0,3 мл.

При необходимости аниониты переводят в солевую форму, пропуская через колонку 0,5 N раствор соответствующей кислоты до постоянной ее концентрации в фильтрате. Отмывку слабоосновных анионитов от электролита, во избежание гидролитического отщепления противоионов, производят 96%-ным этиловым спиртом до нейтральной реакции фильтрата.

Термическую обработку анионитов на воздухе выполняют в бюксах или в других удобных для взвешивания сосудах<sup>5</sup>, а при использовании водных и органических сред — в открытых или запаянных ампулах<sup>10</sup>. Для исследования газообразных азотсодержащих соединений, образующихся при термической обработке анионитов, очень удобны приспособления, рекомендованные авторами обзора<sup>11</sup>.

После окончания заданного интервала времени термической обработки анионит многократно промывают деионизованной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и фазы исследуют раздельно.

В жидкой фазе, называемой водной вытяжкой, в простейшем случае определяют общее содержание веществ основной природы титрованием соляной кислотой<sup>5</sup>. В более сложных случаях выполняют идентификацию веществ, переходящих в водную вытяжку и представляющих собой продукты разрушения смолы, применяя общехимические<sup>3, 12, 13</sup>, потенциометрические<sup>12</sup> и спектрофотометрические<sup>12</sup> методы. Наконец, многие исследователи<sup>14-17</sup> оставляют водные вытяжки без внимания, ограничиваясь более или менее детальным исследованием самих анионитов до и после их термохимической<sup>14-16</sup> или радиационной<sup>17</sup> обработки. При изучении механизма изменений анионитов, как и в случае определения малых потерь обменной емкости, не фиксируемых непосредственным исследованием твердой фазы, такое ограничение совершенно не оправдано.

Примером наиболее полного исследования анионита после термохимической обработки является работа<sup>14</sup>. Ее авторы определяли обменную

емкость анионита по сильно- и слабоосновным группам, общее содержание азота и такие его физико-химические характеристики, как поглощение в ИК-области спектра, плотность и коэффициент влагоемкости. Среди названных свойств центральное значение все исследователи придают обменной емкости, для определения которой разработано много разнообразных методов, требующих, однако, строгого и критического к ним отношения.

Сводку методов определения обменной емкости анионитов и соответствующие прописи можно найти в монографиях<sup>18-20</sup> и в общесоюзном стандарте<sup>21</sup>. Все методы определения статической обменной емкости (СОЕ), учитывающие без дифференциации какую-то часть активных групп, зависящую от конкретных условий анализа, следует игнорировать. Наилучшие результаты при изучении термостойкости анионитов, на наш взгляд, могут дать следующие методы определения обменной емкости.

Дифференциальное определение сильно- и слабоосновных групп предусматривает метод Кунина<sup>22</sup>, усовершенствованный в работах английских<sup>23, 24</sup> и чешских<sup>25</sup> исследователей. По свидетельству авторов работы<sup>26</sup>, метод Кунина по оригинальной прописи дает значительно завышенное содержание слабоосновных групп. Более надежные результаты получены по варианту Штамберга<sup>25</sup>. С некоторыми дополнениями описанный метод применен для определения обменной емкости анионитов в смесях с катионитами<sup>27</sup>.

Непосредственное определение групп различной основности без перевода анионита в солевую форму обеспечивается в методе Полянского и Шабурова<sup>28</sup>.

Большое практическое значение имеют работы Копыловой с сотр.<sup>29, 30</sup> по применению неводных сред для разделенного определения первичных, вторичных и третичных аминогрупп в анионитах.

Для определения обменной емкости анионитов в Cl-форме наилучшие результаты дают методы<sup>22, 31</sup>. В методе Фишера и Кунина<sup>22</sup> рекомендуется промывание смолы в колонке 4%-ным водным раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим титрованием ионов хлора в фильтрате по Мору. Полянский и Шабуров<sup>31</sup> предложили более простой статический вариант метода, основанный на титровании ионов Cl<sup>-</sup>, выделившихся при взаимодействии анионита с 10%-ным водным раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, без разделения фаз.

Поскольку сильно- и слабоосновные группы, присутствующие в полифункциональных анионитах, обладают различной термической устойчивостью, полную характеристику состояния анионита можно получить только путем разделенного определения этих групп; при этом важное значение имеет способ выражения их концентрации.

Большинство авторов судят о термической устойчивости анионитов по изменению обменной емкости во времени или же по относительной потере обменной емкости (*R*)

$$R = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

*E<sub>t</sub>* и *E<sub>0</sub>* — значения величин обменной емкости после термической обработки и до нее. Следует отметить, что эти критерии, в особенности для полифункциональных анионитов, имеют относительную ценность, так как только для реакций первого порядка *R* не зависит от исходной обменной емкости<sup>32</sup>.

В исследованиях термостойкости обменную емкость анионитов относят к 1 г сухой (*E<sup>c</sup>*) или 1 г набухшей (*E<sup>r</sup>*) смолы, а иногда выражают в долях превращения функциональных групп<sup>33, 34</sup>. Необходимо отметить,

что все эти величины зависят от ряда переменных (количества связанной воды, веса функциональных групп, типа противоиона) и потому они неприемлемы для кинетической обработки экспериментальных данных при нагревании или облучении ионитов.

Наиболее стабильной частью ионита, как правило, является матрица. Поэтому в кинетических исследованиях относят обменную емкость к 1 г матрицы ( $E^m$ ) без функциональных групп, противоионов и сорбированной воды.

Существующее многообразие способов выражения обменной емкости ионитов затрудняет сравнение экспериментальных данных, полученных различными авторами, и требует вывода в каждом случае переходных формул. Такие пересчеты облегчаются соотношениями, приведенными в табл. 1 и в формулах (2)–(6), которые имеют значение для всех типов ионообменных материалов.

Дополним табл. 1 формулами для расчета обменной емкости при изменении ионной формы из  $B$  в  $A$ , которые для сухого и набухшего ионита имеют вид<sup>32</sup>:

$$E_A^c = \frac{E_B^c}{1 + E_B^c (\vartheta_A - \vartheta_B)} \quad (2)$$

$$E_A^r = \frac{(1 + K_B) E_B^r}{(1 + K_A) [1 + E_B^r (1 + K_B) (\vartheta_A - \vartheta_B)]} \quad (3)$$

При соответствующем изменении ионной формы только одного типа ( $i$ ) функциональных групп полифункционального ионита<sup>32</sup>:

$$E_{i,A}^c = \frac{E_{i,B}^c}{1 + E_{i,B}^c (\vartheta_{i,A} - \vartheta_{i,B})} \quad (4)$$

$$E_{i,A}^r = \frac{(1 + K_B) E_{i,B}^r}{(1 + K_{i,A}) [(1 + K_B) E_{i,B}^r (\vartheta_{i,A} - \vartheta_{i,B}) + 1]} \quad (5)$$

где  $K$  — коэффициент влагоемкости в г  $H_2O/g$  сухой смолы,  $E$  — обменная емкость в мг-экв/г,  $\vartheta$  — эквивалентный вес функциональной группы с противоионами  $A$  или  $B$ ;  $K_{i,A}$  означает коэффициент влагоемкости ионита, в котором  $i$  группы находятся в  $A$ -форме, остальные — в  $B$ -форме,  $d$  — плотность смолы,  $g/ml$ .

При изменении ионной формы всеми функциональными группами для наиболее простого случая сосуществования двух различных функциональных групп обменная емкость по одной из них, обозначаемой первой, равна<sup>32</sup>:

$$E_{1,A}^c = \frac{E_{1,B}^c (1 + E_2^m \cdot \vartheta_{2,B})}{1 + E_2^m \cdot \vartheta_{2,A} + E_{1,B}^c (\vartheta_{1,A} - \vartheta_{1,B}) + E_{1,B}^c \cdot E_2^m (\vartheta_{1,A} \cdot \vartheta_{2,B} - \vartheta_{1,B} \cdot \vartheta_{2,A})} \quad (6)$$

где индексы, 1,  $A$  и 2,  $B$  означают, что емкость или эквивалентный вес относится к первому типу функциональных групп в ионной форме  $A$  или ко второму типу групп в форме  $B$ .

Чтобы воспользоваться вышеприведенными формулами, необходимо знать плотности ( $d$ ) сухого и набухшего ионита, коэффициент влагоемкости и степень заполнения колонок ( $\varepsilon$ ). Об определении этих величин уже шла речь в предыдущем обзоре<sup>1</sup>. Однако, для измерения коэффициента влагоемкости сильноосновных анионитов в OH-форме нельзя пользоваться тривиальным методом, так как на стадии обезвоживания

ТАБЛИЦА 1

Формулы для пересчета величины обменной емкости ионитов<sup>в</sup>

Обменная емкость ионита	$E^r$	$E^c$	$E^m$	$N^r$	$N^c$	$N_k^r$	$N_k^c$
$E^r = \frac{Mg\text{-}Ec}{e \text{ набухшего ионита}}$	$E^r$	$\frac{E^c}{1+K}$	$\frac{E^m}{(1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i) (1+K)}$	$\frac{N^r}{d^r}$	$\frac{N^c}{(1+K) d^c}$	$\frac{N^r}{d^r \cdot e^r}$	$\frac{N_k^c}{(1+K) \cdot e^c \cdot d^c}$
$E^c = \frac{Mg\text{-}Ec}{e \text{ сухого ионита}}$	$E^r (1+K)$	$E^c$	$\frac{E^m}{1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i}$	$\frac{N^r (1+K)}{d^r}$	$\frac{N^c}{d^c}$	$\frac{N_k^r (1+K)}{d^r \cdot e^r}$	$\frac{N_k^c}{e^c \cdot d^c}$
$E^m = \frac{Mg\text{-}Ec}{e \text{ матрицы ионита}}$	$\frac{E^r}{1+K - \sum_{i=1}^n E_i^r \cdot \vartheta_i}$	$\frac{E^c}{1 - \sum_{i=1}^n E_i^c \cdot \vartheta_i}$	$E^m$	$\frac{N^r}{\frac{1+K}{1+K} - \sum_{i=1}^n N_i^r \vartheta_c}$	$\frac{N^c}{d^c - \sum_{i=1}^n N_i^c \cdot \vartheta_i}$	$\frac{N_k^r}{\frac{1+K}{1+K} - \sum_{i=1}^n N_{ki}^r \cdot \vartheta_i}$	$\frac{N_k^c}{d^c - e^c - \sum_{i=1}^n \Sigma_{ki}^c \cdot \vartheta_i}$
$N^r = \frac{Mg\text{-}Ec}{m_l \text{ набухшего ионита}}$	$E^r \cdot d^r$	$\frac{E^c \cdot d^r}{1+K}$	$\frac{E^m \cdot d^r}{(1+K) (1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i)}$	$N^r$	$\frac{N^c \cdot d^r}{(1+K)d^c}$	$\frac{N_k^r}{e^r}$	$\frac{N_k^c \cdot d^r}{(1+K)e^c \cdot d^c}$
$N^c = \frac{Mg\text{-}Ec}{m_l \text{ сухого ионита}}$	$E^r (1+L) d^c$	$E^c \cdot d^c$	$\frac{E^m \cdot d^c}{1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i}$	$\frac{N^r (1+K) d^c}{d^r}$	$N^c$	$\frac{N_k^r (1+K) d^c}{e^r \cdot d^r}$	$\frac{N_k^c}{e^c}$
$N_k^r = \frac{Mg\text{-}Ec}{m_l \text{ набухшего ионита в колонке}}$	$E^r \cdot d^r \cdot e^r$	$\frac{E^c \cdot d^r \cdot e^r}{1+K}$	$\frac{E^m \cdot d^r \cdot e^r}{(1+K) (1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i)}$	$N^r \cdot e^r$	$\frac{N^c \cdot d^r \cdot e^r}{(1+K)d^c}$	$N_k^r$	$\frac{N_k^c \cdot d^r \cdot e^r}{(1+K)d^c \cdot e^c}$
$N_k^c = \frac{Mg\text{-}Ec}{m_l \text{ сухого ионита в колонке}}$	$E^r (1+K) e^c \cdot d^c$	$E^c \cdot d^c \cdot e^c$	$\frac{E^m \cdot d^c \cdot e^c}{1 + \sum_{i=1}^n E_i^m \cdot \vartheta_i}$	$\frac{N^r (1+K) e^c \cdot d^c}{d^r}$	$N^c \cdot e^c$	$\frac{N_k^r (1+K) e^c \cdot d^c}{E^r \cdot d^r}$	$N_k^r$

имеет место улетучивание не только воды, но и азотсодержащих соединений<sup>5</sup>.

Компромиссное решение предложил Гребень<sup>32</sup>, воспользовавшийся сравнительно высокой термостойкостью солевых форм ионитов. Он вывел формулу для расчета коэффициента влагоемкости разлагающихся при высушивании ионных форм  $A$  ( $K_A$ ) по весу набухшей смолы  $p$  в формах  $A$  и  $B$ , соответствующим эквивалентным весам функциональных групп, обменной емкости и коэффициенту влагоемкости в термостойкой форме  $B$  ( $K_B$ ):

$$K_A = \frac{(1 + K_B) p_A^r / p_B^r}{1 - (1 + K_B) E_B^r (\vartheta_B - \vartheta_A)} - 1 \quad (7)$$

Уменьшение содержания функциональных групп сопровождается снижением веса ионита, которое при отсутствии деструкции матрицы до растворимых олигомеров равно

$$W_{\text{оп}} = \frac{p_0^c - p_t^c}{p_0^c} \cdot 100 \% = \left[ 1 - \frac{p_t^r (1 + K_0)}{p_0^r (1 + K_t)} \right] \cdot 100 \% \quad (8)$$

Опытные потери веса целесообразно сопоставить с вычисленными ( $W_{\text{выч.}}$ ), которые при выполнении упомянутого условия составляют

$$\begin{aligned} W_{\text{выч.}} &= (1 + K_0) \sum_{i=1}^n \left( E_{0,i}^r - E_{t,i}^r \frac{p_t^r}{p_0^r} \right) \vartheta_i \cdot 100 \% = \\ &= \sum_{i=1}^n \left( E_{0,i}^c - E_{t,i}^c \frac{p_t^c}{p_0^c} \right) \cdot \vartheta_i \cdot 100 \% = \frac{\sum_{i=1}^n (E_{0,i}^m - E_{t,i}^m) \cdot \vartheta_i}{1 + \sum_{i=1}^n E_{0,i}^m \cdot \vartheta_i} \cdot 100 \% \end{aligned} \quad (9)$$

Хорошее совпадение величин  $W_{\text{оп.}}$  и  $W_{\text{выч.}}$ , установленное при исследовании термической устойчивости анионита АВ-17<sup>35</sup>, свидетельствует, таким образом, об отсутствии деструкции матрицы до растворимых олигомеров в условиях опытов.

Для характеристики процессов разрыхления или сжатия пространственной сетки, не связанных с разрушением матрицы, целесообразно использовать эквивалентный коэффициент влагоемкости ( $K^e$ ):

$$K^e = \frac{K}{0,018 \cdot E^c} = \frac{K}{0,018 (1 + K) E^r} \quad (10)$$

Как видно из уравнения (10), эквивалентный коэффициент влагоемкости характеризует число молей воды на 1 мг-экв функциональных групп при условии, что вся иммобилизованная жидкость находится в связанном состоянии, а не расходуется на заполнение пор, трещин и т. п., и что гидратные оболочки соседних групп не перекрываются<sup>36, 37</sup>. В некоторых случаях образование трещин приводит к увеличению эквивалентного коэффициента влагоемкости<sup>37</sup> вне всякой связи с расширением пространственной сетки. Снижение этой величины для обычных гелевых катионитов может указывать на сжатие пространственной сетки, для макроропистых смол — на уменьшение общей пористости. В литературе по ионному обмену уже появились публикации, в которых рассматривается влияние термической обработки на порометрические характеристики катионитов<sup>38, 39</sup>; для анионитов подобная работа до сих пор не проводилась.

Особенно важное значение для изучения изменений химического строения анионитов при термической и радиационной обработке приобрели методы ИК-спектроскопии. Методические аспекты применения ИК-спектроскопии к анионитам рассмотрены в работах<sup>14, 140</sup>; интересные результаты экспериментальных исследований, кроме того, приведены в статьях<sup>41–44</sup>.

В ряде случаев сопоставление результатов работ различных авторов затрудняется из-за отсутствия в статьях детального описания исследуемых ионитов (их степени сшивки, емкости по различным активным группам, коэффициента влагоемкости), подчас, не в меру сжатым изложением методики эксперимента. Такие детали как, например, соотношение фаз ионита — раствор незаслуженно считаются маловажными и обычно не упоминаются. Между тем, в случаях прямого взаимодействия среды с функциональными группами<sup>44</sup>, влияния продуктов реакции на ее скорость<sup>27</sup>, как и для обратимых изменений ионитов, кинетика уменьшения обменной емкости будет зависеть от количественного соотношения фаз. Конечно, нет никаких оснований догматизировать эти соотношения, но важно, чтобы каждый исследователь остановился на чем-либо определенном.

### III. УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНТОВ К НАГРЕВАНИЮ НА ВОЗДУХЕ

Исследование термической устойчивости анионитов на воздухе было начато в 1952 г.<sup>45</sup> и ограничилось лишь обнаружением эндотермического эффекта выделения воды и экзотермического эффекта сгорания смолы. В работе<sup>46</sup>, выполненной на более высоком уровне, исследована термостойкость анионита на основе метилвинилпиридина и дивинилбензола, но и в этом случае изменение содержания активных групп не контролировалось методами химического анализа.

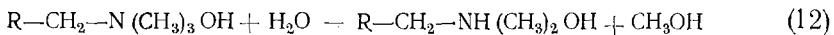
В работе<sup>47</sup> проведено отнесение обнаруженных на термограмме анионита АВ-17 в ОН-форме, двух эндотермических эффектов: первый из них (при 120—150°) отнесен к десорбции воды и отщеплению активных групп, второй (при 190—280°) — к термической деструкции самого ионита. Наряду с обменной емкостью, в результате термической обработки уменьшается гидратируемость анионита, но, как ни странно, ниже 140° эти эффекты не наблюдаются.

Сравнительные термографические данные об устойчивости анионитов различной основности имеются в работах<sup>48, 49</sup>. При исследовании анионитов ЭДЭ-10П, Дауэкс-1×4 и Дауэкс-2×4 были четко выявлены различия в устойчивости активных групп высокой и низкой основности: уменьшение обменной емкости наблюдается главным образом по сильноосновным группам. Анионит ЭДЭ-10П в ОН-форме устойчив на воздухе до 150°, но в интервале 160—200° сильноосновные группы переходят в низкоосновные без потери полной обменной емкости<sup>48</sup>. Полимеризационные сильноосновные аниониты нацело теряют свои активные группы после 3 часов нагревания при 220°<sup>49</sup>.

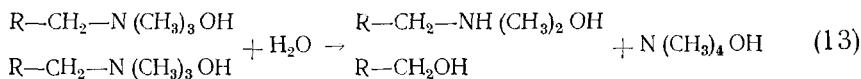
Как показал один из авторов обзора совместно с Шабуровым<sup>5</sup>, даже простое высушивание анионита АВ-17 при комнатной температуре сопровождается значительным снижением полной обменной емкости при одновременном накоплении низкоосновных групп. Следуя Дубчинскому<sup>50</sup>, авторы объяснили эти изменения реакциями дезаминирования:



и деградации:



Однако не исключена возможность, что реакции (11) и (12) имеют подчиненное значение, а главной причиной изменений емкости анионита АВ-17 является взаимодействие двух активных групп с образованием тетраметиламмониевого основания и двух полимерных молекул, из которых одна должна быть слабоосновным анионитом:

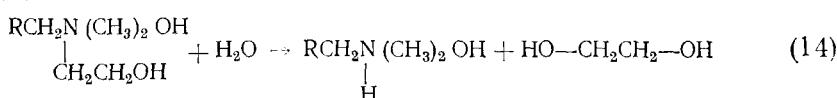


В пользу схемы (13) указывает, прежде всего, довольно высокая основность водных вытяжек из анионита АВ-17, высушенного в вакууме, которую можно приписать тетраметиламмониевому основанию, как известно<sup>51</sup>, имеющему малую летучесть в водных растворах. Далее схема (13) подтверждается тем, что скорости дезаминирования и деградации анионитов мало зависят от способа высушивания<sup>5</sup>.

Так, анионит АВ-17×2, высушенный: при комнатной температуре в вакууме; при комнатной температуре в присутствии  $\text{CaCl}_2$  и ангидриона; при 110° до постоянного веса, терял за счет дезаминирования 1,69; 1,57; 1,96 мг-экв сильноосновных групп/г сухой смолы, а за счет деградации — 1,42; 1,15; 1,89 мг-экв/г. В тех же условиях высушивания анионит АВ-17×16 терял за счет дезаминирования 0,44; 0,37; 0,68, а за счет деградации — 0,39, 0,39; 0,56 мг-экв/г. Все это позволяет рассматривать дезаминирование и деградацию ОН-формы анионита АВ-17 при высушивании не как независимые, а как сопряженные процессы.

Учитывая сравнительно низкую летучесть продуктов превращения анионита АВ-17 в соответствии со схемой (13), можно легко объяснить выводы авторов работы<sup>52</sup> о неизменности его обменной емкости в результате высушивания при 60°. Действительно это постоянство является лишь кажущимся следствием эквивалентных отношений между количеством отщепившихся сильноосновных групп и образовавшегося тетраметиламмониевого основания, остающегося в мягких условиях высушивания в фазе смолы. Пренебрегая анализом водных вытяжек можно, таким образом, получить совершенно неверные представления об устойчивости анионита.

У анионита АВ-27 этианольная группа связана с атомом азота менееочно, чем метильные<sup>13</sup>, и поэтому главным источником его изменений является деградация с отщеплением этиленгликоля, протекающая по уравнению:



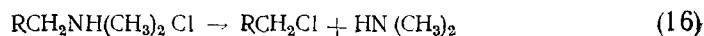
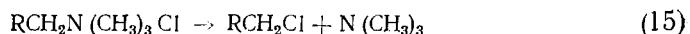
Исследование поведения полифункционального анионита АВ-16 в ОН-форме, выполненное Шабуровым и Салдадзе<sup>53</sup> с широким использованием методов химического анализа, показало, что при 110° уменьшается емкость главным образом по сильноосновным пиридиниевым группам, подвергающимся, по предположению авторов, таутомерным превращениям. Изменения обменной емкости в процессе высушивания приводят к сильному сжатию пространственной сетки и почти двукратному уменьшению набухаемости.

Солевые формы анионита АВ-17<sup>44, 49, 54–56</sup> и анионитов на основе полиаллиламина и эпоксидных эфиров<sup>57</sup> в общем более устойчивы к нагреванию на воздухе, чем соответствующие смолы в гидроксильной форме. Солевые формы, производящиеся от кислот с неокисляющими анионами, по уменьшению термостойкости располагаются в следующий ряд:  $\text{RCI} > \text{R}_2\text{SO}_4 > \text{R}_3\text{BO}_3$ . Относительная термостойкость нитратной формы

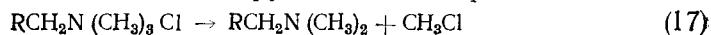
зависит от температуры<sup>49, 58</sup>. До 140° она более устойчива к нагреванию, чем гидроксильная форма, а при 160—200° происходит ее пиролитическое разложение с самовозгоранием. Температура самовоспламенения понижается с увеличением степени сшивки анионита Дауэкс-1 и концентрации азотной кислоты, использованной для его регенерации. Авторы работы<sup>58</sup> не рекомендуют использовать нитратную форму смолы выше 60° и отмечают, что при прочих равных условиях термостойкость анионитов в этой форме падает в ряду Дауэкс-2>Пермутит SK>Амберлит-IRA 401.

Аниониты типа АВ-17 в Cl-форме вполне устойчивы к нагреванию на воздухе до 70°<sup>55</sup>, а по данным работы<sup>54</sup> — до 100°; кратковременное нагревание они выдерживают даже<sup>35</sup> при 160°.

При их длительном нагревании уже при 130° наблюдается отщепление активных групп различной основности, предположительно<sup>55</sup> протекающее по схемам:



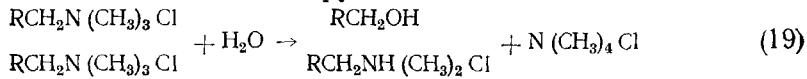
Дальнейшее повышение температуры от 130 до 180° приводит к резкому снижению обменной емкости по сильноосновным группам при возможном накоплении низкоосновных групп за счет деградации:



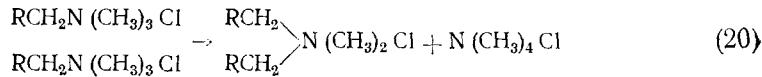
В работах<sup>35, 44</sup> показано, что количество низкоосновных групп, образовавшихся при нагревании до 150—170° анионита АВ-17 в смешанной Cl—OH-форме, вдвое меньше количества сильноосновных групп, отщепляющихся при этом, как установлено не за счет реакций (15—17), а в результате гидролиза с участием остаточной воды. При большом содержании воды в гидролизе участвует одна аминогруппа:



а при недостатке воды — две аминогруппы:



Если анионит высушен в вакууме при 100°, то из-за недостатка воды реакция (18) вообще не протекает, а гидролиз по схеме (19) сопровождается взаимодействием двух аминогрупп по вероятному механизму:



При нагревании анионита АВ-17 в Cl-форме в открытых ампулах до 150—180° возможно частичное разложение хлорида тетраметиламмония<sup>44</sup>. Повышение температуры до 270° приводит к полной потере обменной емкости и появлению неактивного азота<sup>55</sup>, возможно, за счет окисления аминогрупп кислородом воздуха в нитрогруппы.

Анионит ЭДЭ-10П в Cl-форме менее устойчив к нагреванию, чем в смешанной Cl—OH-форме<sup>35</sup>, так как HCl, выделяющийся при гидролизе низкоосновных групп, разрушает макромолекулу анионита. Конденсационные аниониты типа АТ превосходят по устойчивости смолу ЭДЭ-10П<sup>57</sup>, причем увеличение стабильности в ряду АТ-7<АТ-8<АТ-6 объясняется (без убедительных доказательств) различным относительным содержанием первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Указанные аниониты исследованы термографическим методом<sup>57</sup>, показавшим нали-

чие эндотермического эффекта в области 160—200°, отвечающего деструкции функциональных групп. Кривые ДТА ряда сильноосновных анионитов в солевых формах приведены в статьях<sup>48, 49, 52</sup>.

В работах<sup>59, 60</sup> исследована морозоустойчивость анионитов в солевых и гидроксильной формах и установлено, что главным результатом воздействия холода является разрушение части полимерных цепей, растрескивание зерен и дезаминирование; деградацию авторы статьи<sup>59</sup> не наблюдали.

Аниониты с фосфониевыми и сульфониевыми группами<sup>61</sup> заметно уступают по термостойкости четвертичным аммониевым основаниям с аналогичной структурой матрицы.

#### IV. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНИТОВ В ВОДЕ И В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Разрозненные данные о термической устойчивости анионитов в воде были получены попутно авторами первых работ, посвященных изучению свойств<sup>62, 63</sup> и поведения анионитов в условиях промышленной эксплуатации<sup>64—68</sup>. Общей особенностью этих работ является случайный характер выбора объектов исследования, недостаточная надежность использованных экспериментальных методов и формальный характер результатов, дававших не всегда согласовавшиеся между собой представления об основном явлении при термической обработке — уменьшении обменной емкости анионитов.

Систематические исследования термостойкости с широким охватом различных типов анионитов предприняли Пашков с сотр.<sup>3</sup> На основании обширного экспериментального материала авторы показали, что термическая устойчивость анионитов зависит от строения матрицы, природы активных групп и противоиона. Так, слабоосновные смолы оказались устойчивее сильноосновных, солевые формы — гидроксильных. Полимеризационные аниониты при прочих равных условиях устойчивее конденсационных, хотя отдельные представители последних, например ЭДЭ-10П<sup>3</sup> и, особенно, АТ-6<sup>69</sup> отличаются высокой стабильностью. К сожалению, все опыты были выполнены авторами работы<sup>3</sup> только при одной температуре (100°) и продолжительности наревания (60 час.) а в качестве критерия термостойкости избрана величина статической обменной емкости, как известно<sup>70</sup>, зависящая от условий определения.

Дополнительную информацию о термостойкости различных анионитов в ОН-форме для более широкого температурного интервала можно найти в работах Ольшановой с сотр.<sup>71—73</sup>. Наиболее важные результаты, полученные в рассмотренных выше работах, представлены в табл. 2, где знак плюс перед величиной относительного изменения обменной емкости анионита в результате его термической обработки соответствует уменьшению, а знак минус — увеличению обменной емкости.

При сопоставлении данных табл. 2 прежде всего обращает на себя внимание плохое согласование потерь обменной емкости, установленных различными авторами. Такое положение, по всей вероятности, обусловлено неравноценностью исследованных ионитов, которые могли отличаться по степени сшивки и по составу функциональных групп. Например, в работе<sup>74</sup> на долю низкоосновных групп анионита АВ-17 приходилось 6% обменной емкости, а в<sup>73</sup> 36%. Что касается содержания дивинилбензола, то оно указано для анионита АВ-17 только в работе<sup>74</sup> и не упоминается в остальных статьях. Это существенное упущение не в меньшей мере обесценивает результаты экспериментов, чем использование несовершенных методов исследования.

### ТАБЛИЦА 2

## Термостабильность ряда анионитов в OH-форме

Марка анионита	Активные группы	Темпера- тург. °C	Время, час	Относительное изменение обменной емкости, %			Ссылки на литературу
				по силь- но- осно- вым группам	по слабо- осно- вным группам		
AB-17	$\text{--N}^+/\text{CH}_3/3$	100	48	+33	+18	+60	73
		100	120	+36	+29	+48	73
		100	120	+12	+19	-6	74, 75
		100	240	+33	+35	+29	73
		100	240	+16	+23	-5	75
AB-27	$\begin{array}{c} \text{---N}^+ \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH} \end{array}$	100	48	+17	+52	-54	73
		100	120	+28	+63	-44	73
		100	120	+13	+80	-63	75
		100	240	+18	+87	-67	75
		120	48	+36	+93	-81	73
		120	120	+44	+95	-59	73
AH-22	$\text{---NH}_2, >\text{NH}$	120	120	+2	-	-	73
AB-16	$\begin{array}{c} >\text{N} >\text{NH}, \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	150	120	+26	+86	-	75
		150	240	+27	+86	-	75
ЭДЭ-40П	$\begin{array}{c} >\text{N}, >\text{NH}, >\text{N}^+ \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	150	48	+40	+71	2	73
		150	120	+41	+75	2	73
AH-2Ф	$\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	150	24	-	-	90	71

Принимая во внимание отмеченную несогласованность, нужно сравнивать между собой результаты определения потерь емкости, полученные в одной и той же лаборатории. В этом плане по данным табл. 2 можно сделать заключение о различии устойчивости полимеризационных и конденсационных анионитов со слабоосновными группами. У анионитов с сильноосновными группами эти различия стираются, так как благодা-

ря — I-эффекту в четвертичных аммониевых основаниях<sup>76</sup> связь с C—N настолько сильно поляризована, что структура каркаса как фактор термостойкости приобретает второстепенное значение. Этому нивелированию благоприятствует, кроме того, неудачный выбор авторами цитированных работ величины относительного изменения емкости как критерия термической устойчивости анионитов с заведомо различным содержанием активных групп.

Уменьшение обменной емкости анионитов в OH-форме по сильноосновным группам, как это установлено в работах<sup>10, 12, 13, 77</sup>, происходит за счет выше рассмотренных процессов дезамигрирования и деградации, ко-

торые обычно отождествляются с известным расщеплением по Гофману<sup>78</sup>. Метанол и триметиламины, образующиеся при термической обработке анионита АВ-17, были идентифицированы, причем их количество, по утверждению Шабурова с сотр.<sup>12</sup> и Рогинской с сотр.<sup>77</sup>, соответствовало изменениям обменной емкости по сильно- и слабоосновным группам. Однако данные диссертации Рогинской<sup>79</sup> и работы<sup>112</sup> противоречат этим утверждениям.

Соотношение процессов дезаминирования и деградации анионита АВ-17 зависит от продолжительности термической обработки и содержания дивинилбензола (ДВБ) в объекте исследования<sup>74</sup>. На первой, быстрой стадии уменьшения обменной емкости соотношение скоростей этих реакций с увеличением степени сшивки изменяется в пользу дезаминирования, что авторы<sup>74</sup> объяснили ослаблением защитного действия гидратной оболочки активных групп по мере снижения набухаемости смолы. Обобщая имеющиеся по этому поводу данные<sup>71, 72, 84, 80, 112</sup>, можно отметить, что в большинстве случаев с увеличением содержания кросс-агента термостойкость ОН-формы сильноосновных анионитов уменьшается.

Некоторые возможности управления термостойкостью дает не только вариация степени сшивки, но и повышение требований к чистоте сырья, используемого синтетиками, а также введение активных групп в смешанные жирно-ароматические<sup>81</sup> или даже алифатические<sup>82</sup> структуры. В работе<sup>80</sup>, например, установлено, что анионит на основе стирола и *p*-дивинилбензола более устойчив к нагреванию, чем образцы, синтезированные с применением технического ДВБ, примеси которого вызывают образование дефектов в макромолекуле. Авторы работы<sup>81</sup> прогнозируют повышенную термическую устойчивость сильноосновных анионитов, у которых активная группа отделена от ароматического ядра изобутильной группировкой.

Занимающий промежуточное положение по термостойкости анионит АВ-27 и его аналог Амберлит-1РА-410 легко отщепляют радикал —  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  с образованием этиленгликоля и высокомолекулярного третичного амина (деградация)<sup>13</sup>. Этот процесс протекает быстрее, чем суммарный процесс дезаминирования и деградации у анионита АВ-17, обусловливая более высокую скорость уменьшения обменной емкости смолы АВ-27 по сильноосновным группам.

Интересное исследование термической устойчивости винилпиридинового анионита ВП-1АП в воде и некоторых водных растворах выполнено недавно Киселевой с сотр.<sup>43</sup>. На основе широкого использования метода ИК-спектроскопии они показали, что нагревание анионита в воде при 200—230° в течение 10—60 час. приводит не только к обычным потерям обменной емкости, но также к окислению метильных групп кольца до альдегидных и карбоксильных групп и к образованию оксипиридинов. В щелочных растворах наблюдается образование устойчивой формы пирилонов, сопровождающееся потерей обменной емкости. Если термическая обработка анионита велась при 70°, то образовавшиеся пирилоны при последующем нагревании анионита в воде или растворах азотной кислоты до 200° протонируются в оксипиридины с восстановлением обменной емкости.

Устойчивость сильноосновных анионитов и модельных низкомолекулярных четвертичных аммониевых оснований к нагреванию в щелочных средах исследована в работах<sup>82—87</sup>. Установлено, что смолы фенильного типа, как и соответствующие низкомолекулярные основания с ароматическими заместителями, подвергаются главным образом дезаминированию (на 60—70%). Аниониты бензильного типа и четвертичные аммо-

ниевые основания с бензильными заместителями в основном подвергаются гофмановскому расщеплению, причем скорость его больше, чем в случае алифатических trimетилалкиламмониевых оснований<sup>82</sup>. Отсюда следует, что синтез анионитов с алифатическими структурами является вероятным путем создания термостойких полимеров с анионообменными свойствами.

В более поздней работе<sup>87</sup> показано, что при 40—100° макропористые иониты более устойчивы в 2—10 N растворах щелочей, чем гелевые; аналогичные наблюдения сделаны при исследовании термостабильности макропористых сульфокатионитов<sup>39</sup>. Работы в этом направлении нуждаются в продолжении и теоретическом осмысливании.

Интересный для практики материал об устойчивости анионитов в растворах щелочи и неокисляющих кислот опубликован в статьях<sup>15, 87, 89</sup>. В результате работы<sup>15</sup> определены нормы продолжительной эксплуатации ряда отечественных анионитов, которые приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3  
Предельно допустимые нормы эксплуатации анионитов в растворах кислот и щелочей

Реагент	Нормы стабильной эксплуатации анионитов					
	АМ		АМП		ВП-ІА	
	нормальность реагента	температура °C	нормальность реагента	температура °C	нормальность реагента	температура °C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1—17	20—80	0,1—17	20—80	0,1—17	20—80
HNO <sub>3</sub>	До 6	Не выше 20	До 6	Не выше 20	0,1—6	20—80
HNO <sub>3</sub>	Меньше 1	20—80	Меньше 1	До 80		
NaOH	0,1—3	20—80	Меньше 0,01	20	0,1	Не более 20
NH <sub>4</sub> OH	—	—	Меньше 0,1	До 20	До 3	20—80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	До 3	30	До 3	50

Все изученные минеральные реагенты по влиянию на скорость уменьшения обменной емкости анионитов располагаются в ряд: NaOH > NH<sub>4</sub>OH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > HNO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Таким образом, разрушающая способность щелочей выше, чем кислот (даже окисляющей азотной кислоты).

В растворах азотной кислоты с концентрацией до 6N аниониты АМ и АМП можно использовать только при комнатной температуре, а ВП-ІА до 80°. По другим данным аниониты АН-23, АН-25, АН-27, АН-35, АН-40 и АН-42 на основе винилпиридина практически не меняют обменной емкости после 90 часов нагревания в 5N HNO<sub>3</sub> при 100°<sup>88</sup>.

Солевые формы сильноосновных анионитов устойчивее гидроксильных не только к нагреванию в водной среде<sup>3, 54, 71, 90, 91</sup>, но и к действию таких агрессивных агентов как свободный хлор<sup>62</sup>.

В растворах перекиси водорода концентрации до 1 M устойчивость анионитов АМ-б, АМП, ВП-ІА в порядке их перечисления понижается<sup>16</sup>. Добавление к перекиси водорода 0,2 N KOH сопровождается усилением, а 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — ослаблением ее окислительного действия. Особенно низкой устойчивостью эти аниониты обладают в растворах гипохлорита кальция.

Наиболее интересное и полное исследование поведения анионита АВ-17 в растворах перекиси водорода выполнено в работах<sup>92, 93</sup>. В статье<sup>93</sup> показано, что анионит АВ-17 избирательно поглощает пере-

кись водорода за счет вытеснения воды и обменной сорбции иона  $\text{HO}_2^-$ . При этом перекись катализически разлагается, а анионит подвергается дезаминированию и деградации; каталическая активность анионита в разложении перекиси водорода падает быстрее, чем обменная емкость по сильноосновным группам. Увеличение концентрации окислителя приводит к росту потерь обменной емкости анионита и возрастанию количества выделяющегося углекислого газа. Количество определяемых аминов из-за их частичного окисления несколько меньше вычисленного по потере обменной емкости анионита.

Сильноосновные аниониты в  $\text{Cl}^-$ -форме и слабоосновные аниониты в  $\text{OH}^-$ -форме в меньшей степени подвергаются разрушению<sup>93</sup>.

Существенный вклад в выяснение механизма действия окислителей на аниониты вносит диссертация<sup>94</sup>. Как показал ее автор, ионогенные группы участвуют в реакциях трех типов: дезаминирования, деградации и инактивации. Окислители в основном вызывают инактивацию, т. е. утрату способности функциональных групп к ионному обмену. Кроме того, окислители действуют на матрицу, вызывая образование новых функциональных групп, содержащих двойную связь  $\text{C}=\text{O}$ . С увеличением содержания дивинилбензола в анионите количество этих групп растет; одновременно усиливается деградация и уменьшается вклад дезаминирования. Наиболее устойчивы к действию окислителей аниониты, содержащие пиридиновые или хинолиновые группы. Во всех исследованных окислителях, кроме растворов персульфата аммония, они выдерживают нагревание до  $80^\circ$ . Слабоосновные аниониты в растворах окислителей уступают по устойчивости сильноосновным, хотя в чистой воде имели место обратные соотношения. Изменение состава среды, по-видимому, вызывает изменение механизма происходящих процессов.

## V. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНИТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

Работы в этом направлении были начаты десять лет назад одним из авторов обзора и Шабуровым<sup>10</sup>, а затем продолжены Шабуровым и Салладзе<sup>12, 53, 54, 95, 96</sup>. Сводка основных результатов исследования термической устойчивости анионитов в смешанных и органических средах представлена в табл. 4. Для сравнения там же приведены данные, характеризующие термостойкость анионитов в воде.

Как показывают данные табл. 4, все аниониты в  $\text{OH}^-$ -форме подвергаются и дезаминированию, и деградации, причем относительные потери обменной емкости возрастают с увеличением концентрации органического компонента в смешанных средах. В абсолютных спиртах и ацетоне потери обменной емкости анионита АВ-17 значительно больше, чем в воде. Сравнительно низкая термостойкость анионита АВ-17 в спиртах обычно объясняется образованием ассоциатов спиртов с аминогруппами<sup>10, 13, 54</sup>, а в ацетоне — поляризацией связи  $\text{C}-\text{N}$  вследствие участия аминогрупп в катализе альдольной конденсации ацетона<sup>95</sup>, все это облегчает отщепление триметиламина от матрицы. Можно предположить, однако, что меньшая, чем в воде, термостойкость  $\text{OH}^-$ - и  $\text{Cl}^-$ -формы анионита в спиртах<sup>13, 44, 54</sup> обусловлена прямым химическим взаимодействием молекул спирта с аминогруппами анионита, катализируемым гидроксильными ионами. Такое взаимодействие с анионитом в  $\text{Cl}^-$ -форме приводит к дезаминированию по схеме<sup>44</sup>:

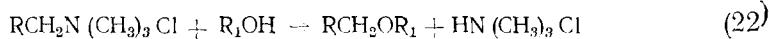
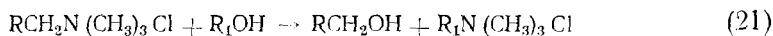


ТАБЛИЦА 4

## Термостойкость анионитов в смешанных и органических средах.

Тип анионита	Ионная форма	Содержание ДВБ, %	Среда	Температура, °C	Длительность опыта, час	Потеря емкости, % по сильноосновным группам на		Ссылки на литературу
						дезаминирование	деградацию	
AB-17	OH	2	H <sub>2</sub> O	100	120	6	4	74
То же	OH	2	CH <sub>3</sub> OH	100	120	42	14	74
"	OH	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	120	33	9	74
"	OH	6	H <sub>2</sub> O	100	120	14	17	10
"	OH	6	50 % CH <sub>3</sub> OH	100	120	33	10	10
"	OH	6	75 % CH <sub>3</sub> OH	100	120	56	13	10
"	OH	6	CH <sub>3</sub> OH	100	120	54	20	12
"	OH	6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	120	46	18	12
"	OH	16	H <sub>2</sub> O	100	120	17	20	74
"	OH	16	CH <sub>3</sub> OH	100	120	46	13	74
"	OH	16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	120	37	16	74
"	Cl	8	H <sub>2</sub> O	150	120	29	0	54
"	Cl	8	H <sub>2</sub> O	100	120	2	0	54
"	Cl	8	CH <sub>3</sub> OH	150	120	62	0	54
"	Cl	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	150	120	70	0	54
"	Cl	8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	150	120	76	0	54
"	Cl	8	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	150	120	75	0	54
"	Cl	8	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	150	120	61	0	54
"	OH	6	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	100	120	51	23	95
AB-27	OH	8	H <sub>2</sub> O	75	120	7	13	13
То же	OH	8	CH <sub>3</sub> OH	75	120	17	29	13
"	OH	8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	75	120	11	33	13
AB-16	OH	—	H <sub>2</sub> O	150	120	14	72	53
То же	OH	—	CH <sub>3</sub> OH	150	120	10	78	53

Реальный состав смеси азотсодержащих соединений, образовавшейся в результате дезаминирования анионита AB-17×8 (Cl) в различных спиртах при 180°, приведен в табл. 5. Как видно из табл. 5, доля хлорида триметилалкиламмония возрастает с увеличением размеров молекулы спирта, т. е. симбатно увеличению стерических препятствий

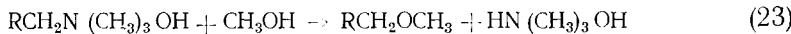
ТАБЛИЦА 5

Состав продуктов дезаминирования анионита AB-17 в Cl-форме<sup>97</sup>

Спирт	Длительность опыта, час.	Содержание мг-экв/г		Доля триметилалкиламмония хлористого, %	Потери емкости, %
		триметиламмония хлористого	триметилалкиламмония хлористого		
CH <sub>3</sub> OH	4	0,84	0,15	15	31
CH <sub>3</sub> OH	6	1,00	0,22	18	38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4	0,65	0,12	16	24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6	0,85	0,26	23	35
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	4	0,65	0,23	26	28
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6	0,75	0,33	30	34
t-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6	0,77	0,34	30	34
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	4	0,77	0,32	29	34
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	6	1,11	0,51	32	51
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	4	0,69	0,37	35	33
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	6	0,82	0,49	37	41

образованию упорядоченных сольватных слоев вокруг противоионов функциональных групп.

Дезаминирование анионита АВ-17 в ОН-форме при взаимодействии с метанолом протекает по схеме (23), что доказано методом ИК-спектроскопии<sup>12</sup>.



С увеличением размеров органического радикала спиртов возрастает их реакционная способность, что ведет к снижению термостабильности анионитов типа АВ-17 и АВ-27. Эта корреляция, фактически связывающая термостойкость с величиной положительного индукционного эффекта алифатических радикалов<sup>98</sup>, сохраняется лишь до тех пор пока не появляются стерические затруднения проникновению молекул спирта в фазу ионита. С появлением стерических препятствий реакции дезаминирования затрудняются и термостойкость анионитов в спиртах, проходя через минимум, повышается<sup>44, 54</sup>. Аналогичная закономерность характеризует изменения потерь обменной емкости в зависимости от степени сшивки анионита АВ-17. Однако в этом случае необходимо еще учитывать внутреннюю концентрацию ионов ОН в фазе ионита по отношению к сорбированному спирту, определяющую (как и для катионитов<sup>99</sup>) скорость взаимодействия. С этим, в частности связано понижение термостойкости смолы с ростом содержания кросс-агента от 2 до 6%<sup>74</sup>. Дальнейшее повышение степени сшивки до 16% приводит к резкому снижению набухаемости смолы в спиртах, вызывающему соответствующее понижение концентрации одного из партнеров реакции. В результате скорость дезаминирования, несмотря на увеличение концентрации ионов ОН<sup>-</sup> по отношению к сорбированному спирту, падает. Все это приводит к повышению термостойкости анионита с 16% ДВБ по сравнению с менее сшитыми образцами.

Относительные потери емкости анионита АВ-17 по сильно основным группам в воде в исследованном интервале содержания кросс-агента (2—16%) являются непрерывной возрастающей функцией степени сшивки. Отличие этой закономерности от только что рассмотренной для термостойкости в спиртах, несомненно, обусловлено более высокой набухаемостью анионита в воде. Благодаря этому скорость дезаминирования определяется только концентрацией каталитически активных ионов ОН<sup>-</sup> в смоле по отношению к связанной воде, причем эта концентрация с ростом степени сшивки увеличивается.

Электростатический фактор, о котором шла речь в работе<sup>74</sup>, по-видимому, имеет подчиненное значение.

Наряду с дезаминированием, при нагревании ОН-формы анионита АВ-17 в спиртах всегда наблюдается процесс деградации, протекающий с участием остаточной воды (по ур. 12)<sup>75</sup>.

Абсолютное уменьшение полной обменной емкости анионитов АВ-16 и АВ-17 в результате их термической обработки в среде метанола или этанола превышает количество отщепившегося третичного амина<sup>12, 13</sup>, что указывает на переход части азота в неактивное состояние. Механизм протекающих при этом реакций еще нуждается в выяснении.

## VI. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ АНИОНИТОВ В ВОДЕ, ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Ранее уже упоминалось, что дезаминирование и деградация аминогруппы ОН-формы анионитов типа АВ-17 всеми исследователями рас-

сматривается как расщепление четвертичных аммониевых оснований по Гофману. Однако данные диссертации Рогинской<sup>79</sup> и других работ<sup>112</sup>, к сожалению, недостаточно подробно обсужденные, не соответствуют этим представлениям и ставят под сомнение принятый механизм процессов дезаминирования и деградации аминогрупп анионитов. В схему распада по Гофману не укладываются следующие факты.

1. Относительный вклад дезаминирования в потери емкости по сильным основным группам при нагревании анионита в ампулах с водой падает с ростом длительности опыта, а в смешанном слое и в динамических условиях остается неизменным<sup>27, 77, 96, 79, 96</sup>.

2. Процесс дезаминирования заканчивается задолго до полного исчерпания сильноосновных групп<sup>27, 77</sup>.

3. Метанола выделяется заметно меньше, чем образуется низкоосновные группы<sup>79, 112</sup>.

4. Содержание триметиламина в водных вытяжках меньше, чем ионов OH и дезаминировавшихся аминогрупп<sup>79</sup>.

5. Неудовлетворительное описание кинетики процессов дезаминирования и деградация аминогрупп уравнением реакции первого порядка<sup>75, 77, 79</sup>.

6. Наличие вторичных аминов среди продуктов разрушения анионита в OH-форме при 150°<sup>77</sup>.

Нами процессы дезаминирования и деградации аминогрупп рассматриваются<sup>100, 101</sup> как сложные параллельно-последовательные реакции нуклеофильного замещения триалкиламинной группы в тетразамещенном аммонии на нуклеофильный остаток молекулы растворителя или растворенного вещества, которым могут служить отщепившиеся от анионита продукты. В этих реакциях OH-ионы оказывают катализическое действие<sup>102</sup>, и потому скорость процессов дезаминирования и деградации аминогрупп в OH-форме анионита значительно выше, чем в Cl-форме. Роль OH состоит в активации нуклеофильного реагента за счет взаимодействия с ним. При нагревании OH-формы анионитов в среде спирта, ацетона, воды и водных растворов аминов нуклеофильными реагентами

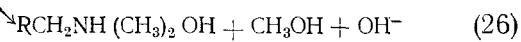
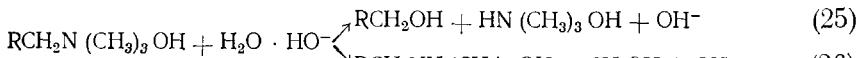
являются анионы  $\left( R_1O^- \text{, } CH_3C \begin{array}{c} CO^- \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} \right)$ , карбанионы  $(CH_3COCH_2^-)$ , гидратированные гидроксильные ионы  $(H_2O \cdot OH^-)$  и нейтральные  $(R_1-N-R_3)$  или гидратированные молекулы  $[ (R_1-NH-R_3) OH ]$



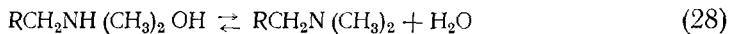
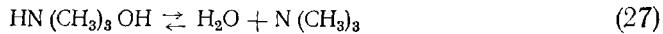
Для понимания направления химических превращений аминогрупп анионитов при их нагревании в различных средах необходимо учитывать поляризацию связей в аминогруппе и возникающие при этом индуцированные заряды. В четвертичных аммонийных группах анионитов АВ-17 и АВ-27 вследствие сильного отрицательного индукционного эффекта<sup>78</sup> на углеродных атомах, связанных с азотом, возникает индуцированный положительный заряд. У анионита АВ-27 в этанольной группе за счет влияния спиртового гидроксила индуцированный положительный заряд на атоме углерода, связанном с азотом, будет больше, чем на других углеродных атомах. Наличие положительного индуцированного заряда облегчает атаку углеродных атомов нуклеофильным реагентом. Нуклеофильной атаке будут подвержены каждый из углеродных атомов, связанных с азотом, и второй углеродный атом этанольной группы анионита АВ-27.

С учетом изложенного один из возможных механизмов дезаминирования и деградации аминогрупп анионита АВ-17 при нагревании в за-

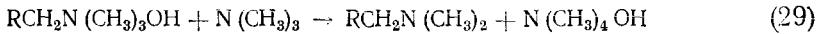
паянных ампулах с водой можно представить следующими схемами<sup>101</sup> реакций:



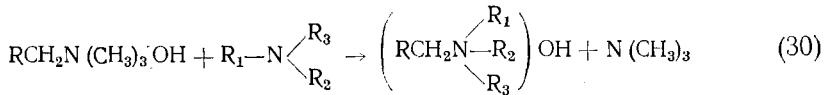
Выделяющиеся гидроокиси триметил- и бензилдиметиламмония легко могут дегидратироваться с превращением в третичные амины:



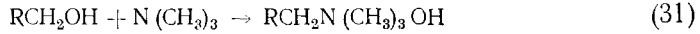
Часть образовавшегося триметиламина растворяется в водной среде и, после доннановской сорбции, может принять участие в реакции нуклеофильного замещения:



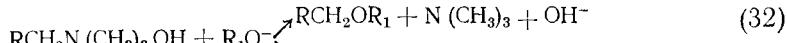
При нагревании OH-формы анионита в среде триалкиламина наряду с образованием гидроокиси метилтриалкиламмония по реакции типа (29) вероятно и замещение аминогруппы анионита:



Приведенные реакции объясняют часть из отмеченных выше противоречий, не укладывающихся в рамки старых представлений. Так, образование гидроокиси тетраметиламмония по реакции (29) должно приводить к увеличению вклада процесса деградации в общие потери емкости анионита с ростом длительности нагревания, появлению дефицита метанола и триметиламина по сравнению с содержанием накапливающихся низкоосновных групп в смоле и попов OH- в растворе. Естественно, что дефицит должен соответствовать количеству образовавшейся гидроокиси тетраметиламмония. Прекращение дезаминирования при нагревании сильноосновных групп можно объяснить, предположив, что устанавливается равновесие между процессами дезаминирования и аминирования. Аминирование полимерного спирта, продукта реакции (25), триметиламином можно представить так:



При нагревании анионита АВ-17 в спиртах<sup>101</sup>, наряду с (24) вероятно протекание следующих реакций:



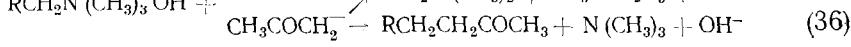
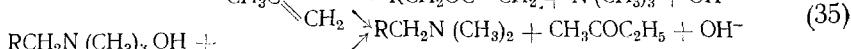
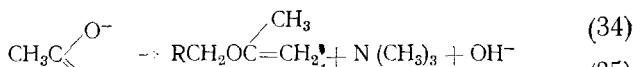
Участие триметиламина в реакциях типа (29, 31) в этом случае менее вероятно, чем в воде, из-за связывания его молекулами спирта в комплексы<sup>105</sup>.

Нагревание анионита АВ-17 в воде в динамических условиях сопровождается выводом из зоны реакции всех продуктов превращения аминогрупп, и процессы должны ограничиться реакциями (25, 26). В смешанном слое удаляются только ионы триметиламмония, а метанол,

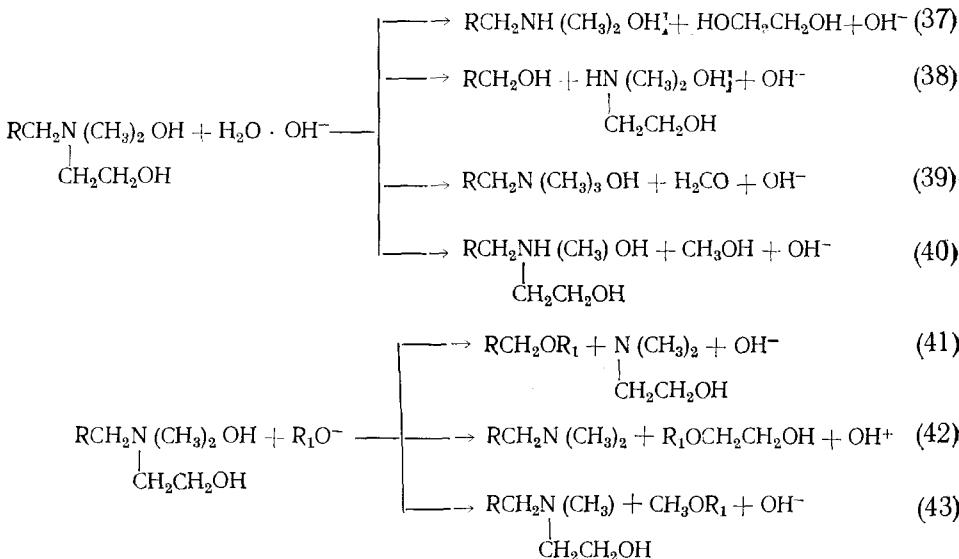
остающийся частично в фазе анионита, принимает участие в реакциях типа (32, 33).

Дезаминирование и деградация анионита АВ-17 при нагревании в ацетоне вызваны прежде всего взаимодействием аминогрупп с растворителем, а не с водой, выделившейся при альдольной конденсации или содержащейся в смоле.

Это подтверждается гораздо большими потерями емкости анионита в среде ацетона, чем в воде. Изменения анионита АВ-17 в ацетоне можно схематически представить так:



При нагревании анионита АВ-27 в воде и спиртах без учета вторичных процессов с участием образовавшихся продуктов (например, в динамических условиях) вероятны следующие реакции:



Первые попытки кинетической обработки экспериментальных результатов уменьшения обменной емкости по сильноосновным группам при нагревании OH-формы анионитов АВ-17 и АВ-27 в воде и органических средах сводились к построению формальных эмпирических зависимостей типа  $\lg E^{\text{сог}} = f(\lg \tau)$ <sup>13</sup> или применению уравнения реакции первого порядка<sup>75, 77, 79, 106</sup>. Следует подчеркнуть, что практически во всех случаях наблюдалось расчленение кинетических кривых на два участка с различным наклоном линейных зависимостей. Наличие двух стадий авторы<sup>10, 106</sup> объясняют энергетической неравноточностью связи аминогрупп с матрицей анионита, а в статьях<sup>13, 77</sup> высказывается мнение об ингибировании реакции продуктом дезаминирования — триметиламином.

По данным Баумани<sup>106</sup>, вторая, более медленная стадия уменьшения обменной емкости анионита Амберлит IRA-400 в воде удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка с периодом полупревращения при 90° 43 дня. Авторы более поздних работ<sup>77, 79</sup> применили уравнение реакции первого порядка для всего интервала процессов дезаминации и деградации анионита АВ-17 в воде, но получили слиш-

ком большой разброс найденных констант скорости от средней величины ( $\pm 60\%$ ), и потому вряд ли можно признать эту попытку удачной.

Изменение анионитов АВ-17 и АВ-27 в ОН-форме при нагревании в воде и этаноле удовлетворительно описывается линейной зависимостью между  $\lg E^{\text{сог}}$  и  $\lg \tau^{13}$ . Однако в среде ацетона зависимость усложняется, и при повторном использовании анионита скорость изменения обменной емкости падает. Эту особенность в свойствах анионита авторы<sup>95</sup> связывают с каталитической активностью смолы и превращениями среды.

Из изложенного следует, что упомянутые кинетические уравнения для описания процессов уменьшения обменной емкости анионитов имеют приближенный и частный характер.

В последние годы наметилось новое перспективное направление в изучении кинетики процессов отщепления функциональных групп ионитов, основы которого заложены в работах<sup>36, 37, 97, 107, 108</sup>. Главная мысль авторов этих работ состоит в том, что в процессе отщепления функциональных групп участвуют молекулы растворителя (воды или органической жидкости) из сольватных оболочек в фазе смолы. Общее количество растворителя в сольватных оболочках на протяжении всего опыта пропорционально обменной емкости, так как при термической обработке из фазы ионита вместе с отщепившейся функциональной группой уходит принадлежавшая ей часть сольватной оболочки.

Изложенные принципы применены для обобщения кинетических данных по дезаминированию анионита АВ-17 в Cl-форме, которое является единственной причиной уменьшения его обменной емкости<sup>54</sup>. Скорость дезаминирования в воде с учетом вышеизложенного описывается уравнением:

$$-\frac{dE}{d\tau} = k' \cdot E \cdot \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (44)$$

Поскольку  $\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} = n \cdot E$  (45), то (44) переходит в уравнение реакции второго порядка относительно концентрации функциональных групп:

$$-\frac{dE}{d\tau} = k' E^2 \cdot n = k \cdot E^2 \quad (46)$$

где  $n$  — число сольватации функциональной группы, ммолей  $\text{H}_2\text{O}/\text{мг-экв}$ . При начальных условиях ( $\tau=0, E=E_0$ ).

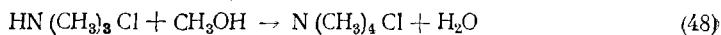
$$E = E_0 / (1 + k \cdot E_0 \cdot \tau) \quad (47)$$

Соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению (47) данных для дезаминирования анионита АВ-17 в Cl-форме убедительно показано в работе<sup>107</sup>. Изменение кажущихся констант скорости реакции дезаминирования с температурой довольно хорошо следует уравнению Аррениуса с предэкспоненциальным множителем  $(4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{17}$  кг матрицы/моль час и энергией активации  $40,2 \pm 0,2$  ккал/моль.

С уменьшением содержания воды в анионите изменяется механизм<sup>44</sup> и кинетика происходящих процессов<sup>107</sup>, причем дезаминирование дополняется деградацией.

Подробное исследование кинетики дезаминирования анионита АВ-17 в Cl-форме в среде спиртов проведено в работе<sup>97</sup>. Можно было ожидать, что в спиртах, как и в воде, процесс дезаминирования Cl-формы анионита будет описываться уравнением реакции второго порядка. Это действительно имеет место для всех спиртов, кроме метанола<sup>97</sup>. Кинетика процессов дезаминирования анионита АВ-17 в метаноле подчиняется уравнению реакции первого порядка. Очевидно, в этом случае проявляется влияние высокого сродства метанола к активным группам, благодаря которому реакция нуклеофильного замещения протекает по тому же меха-

низму, что и в гомогенных условиях. Количество хлорида триметиламмония<sup>97</sup> изменяется во времени по кривой с максимумом, что указывает на его консективное превращение по реакции



Этой концепции полностью удовлетворяет соответствие суммарного содержания азотистых соединений в продуктах разрушения смолы как с потерей обменной емкости, так и с общим количеством ионов  $\text{Cl}^-$  в жидкой фазе. Учитывая, что кинетика реакции (48) описывается уравнением реакции первого порядка<sup>109</sup>, уменьшение обменной емкости анионита АВ-17 ( $E$ ) в метаноле по реакциям (21, 22), накопления хлоридов триметиламмония ( $C_1$ ) и тетраметиламмония ( $C_2$ ) описывается<sup>97</sup> уравнениями;

$$-dE/d\tau = (k_1 + k_2) \cdot E \quad (49)$$

$$dC_1/d\tau = \frac{k_1^2}{k_1 + k_2} \cdot E - k_3 \cdot C_3 \quad (50)$$

$$dC_2/d\tau = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot E + k_3 \cdot C_1 \quad (51)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — кажущиеся константы скорости реакций (22, 21, 48) соответственно. При начальных условиях ( $\tau=0$ ,  $E=E_0$ ,  $C_1=0$ ,  $C_2=0$ ) решение уравнений (49—51) имеет вид:

$$E = E_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau] \quad (52)$$

$$C_1 = \frac{\cdot k_1^2 \cdot E_0}{(k_1 + k_2)(k_1 + k_2 - k_3)} \{ \exp(-k_3\tau) - \exp[-(k_1 + k_2)\tau] \} \quad (53)$$

$$C_2 = \frac{E_0}{(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{k_1^2}{(k_1 + k_2 - k_3)} [1 - \exp(-k_3\tau)] - \right. \\ \left. - \left[ \frac{k_1^2 \cdot k_3}{(k_1 + k_3)(k_1 + k_2 - k_3)} + \frac{k_2^2}{(k_1 + k_2)} \right] [1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]] \right\} \quad (54)$$

Значения кажущихся констант скорости рассмотренных реакций при различных температурах, и результаты расчета по уравнению Аррениуса приведены в табл. 6<sup>97</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Кинетические параметры реакций (22, 21, 48) в метаноле<sup>97</sup>

Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Константы скорости реакций, час $^{-1}$			Энергия активации, ккал/моль	Предэкспонента в уравнении Арре- ниуса, час $^{-1}$
	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$		
160	$3,66 \pm 0,08$	$0,79 \pm 0,06$	$2,70 \pm 0,06$	$\Delta U_1 = 35$	$A_1 = 1,2 \cdot 10^{16}$
170	$7,6 \pm 0,2$	$2,14 \pm 0,14$	$5,45 \pm 0,17$	$\Delta U_2 = 40$	$A_2 = 6,0 \cdot 10^{17}$
180	$20,0 \pm 1,4$	$6,3 \pm 0,5$	$10,7 \pm 0,8$	$\Delta U_3 = 26$	$A_3 = 4,1 \cdot 10^{11}$

Индексы 1, 2, 3, при символах  $k$ ,  $\Delta U$ ,  $A$  указывают на принадлежность параметра реакции (22, 21, 48) соответственно.

Более полные сведения о кинетике процессов при нагревании ОН-формы анионитов можно получить с учетом предложенного<sup>101</sup> механизма и особенностей в поведении набухшей смолы. При этом ионит рассматривается<sup>111</sup> как псевдогомогенная система, состоящая из углеводород-

ной матрицы, фиксированных ионов, противоионов, гидратных (сольватных) оболочек и сорбированных из внешнего раствора молекул. Во время нагревания вместе с отщепившейся функциональной группой и гидратной оболочкой из фазы смолы выталкиваются упругими силами матрицы сорбированные ею (оболочкой) ионы и молекулы. Таким образом, в процессе нагревания смолы содержание всех компонентов, кроме веса матрицы, изменяется. Отсюда следует, что при расчете кинетики отщепления функциональных групп ионитов общепринятые в физической химии способы выражения концентрации составляющих компонентов на  $\text{ml}$  растворителя неприемлемы и наиболее надежным является предложенный ранее<sup>37</sup> способ отнесения их к грамму ( $\text{kg}$ ) матрицы, принимаемой формально за «рассорвитель». При этом фактор разбавления подвижных противоионов и сорбированных молекул рассорвителем в фазе смолы учитывается величиной моляльности  $\bar{m} = \bar{C} \cdot d_S / \bar{C}_S \cdot \bar{\rho}_S$ , где  $\bar{C}$ ,  $\bar{C}_S$  концентрация рассорванного компонента и рассорвителя в фазе смолы,  $d_S \cdot \bar{\rho}_S$  — плотность и молекулярный вес рассорвителя.

С учетом реакций (24—27, 29, 31) и аналогии с<sup>101</sup> кинетика процессов уменьшения обменной емкости по сильноосновным группам ( $E^{\text{cor}}$ ), дезаминации ( $q_1$ ) и деградации ( $q_2$ ) анионита АВ-17 при нагревании с водой в запаянных ампулах описывается следующими уравнениями:

$$-dE^{\text{cor}}/dt = (k'_{25} + k'_{26}) \bar{C}_b \bar{C}_a / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} + k'_{29} \cdot \bar{C}_b \cdot \bar{C}_a / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} - k'_{31} \cdot \bar{C}_f \cdot \bar{C}_e / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (55)$$

$$dq_1/dt = k'_{25} \cdot k'_{26} \cdot \bar{C}_b \cdot \bar{C}_a / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (k'_{25} + k'_{26}) - k'_{31} \cdot \bar{C}_f \cdot \bar{C}_e / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (56)$$

$$dq_2/dt = k'_{26} \cdot k'_{26} \cdot \bar{C}_b \cdot \bar{C}_a / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} + k'_{29} \cdot \bar{C}_b \cdot \bar{C}_e / \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (57)$$

Уравнение материального баланса:

$$E_0^{\text{cor}} = E^{\text{cor}} + q_1 + q_2 \quad (58)$$

Принимая, что сильноосновные группы анионита, подобно щелочам типа  $\text{NaOH}$ , полностью диссоциированы и  $\bar{C}_{\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3} = E^{\text{cor}}$ , после несложных преобразований приводим уравнения (55—57) к виду:

$$-dE^{\text{cor}}/dt = (k''_{25} + k''_{26}) (E^{\text{cor}})^2 (1 + \alpha) \bar{m}_{\text{OH}^-} + k''_{29} E^{\text{cor}} \cdot \bar{m}_e \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} - k''_{31} (E^{\text{cor}})^2 \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} \cdot \bar{m}_e \quad (59)$$

$$dq_1/dt = \frac{k''_{25} \cdot k''_{25}}{k''_{25} + k''_{26}} (E^{\text{cor}})^2 (1 + \alpha) \bar{m}_{\text{OH}^-} - k''_{31} (E^{\text{cor}})^2 \bar{m}_e \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} \cdot (1 + \alpha) \quad (60)$$

$$dq_2/dt = \frac{k''_{26} \cdot k''_{26}}{k''_{25} + k''_{26}} (E^{\text{cor}})^2 (1 + \alpha) \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} + k''_{29} \cdot (E^{\text{cor}}) \cdot \bar{m}_e \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} \quad (61)$$

где обозначены:  $a = \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ ;  $b = \text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ;  $e = \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ;  $f = \text{RCH}_2\text{OH}$ ;  $g = \text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\alpha$  — содержание (ммoleй/мг-экв)<sup>108</sup> донорновски сорбированной гидроокиси тетраметиламмония в гидратной оболочке функциональной группы;

$$\begin{aligned} k''_{25} &= k'_{25} \cdot K_{24} \cdot K_p \cdot 55,5 \cdot \bar{\gamma}_g \cdot \bar{\gamma}_{\text{OH}^-}^2 / (\bar{\gamma}_a \cdot \bar{\gamma}_b); \\ k''_{26} &= k'_{26} \cdot k''_{25} / k'_{25}; \\ k''_{29} &= k'_{29} \cdot K_{24} \cdot 55,5^2 \cdot \bar{\gamma}_g \cdot \bar{\gamma}_{\text{OH}^-} / \bar{\gamma}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{\gamma}_b; \\ k''_{31} &= k'_{31} \cdot k'_{25} \cdot k''_{26} / (k'_{25} + k'_{26}); \end{aligned}$$

Цифра у константы скорости ( $k$ ) или равновесия ( $K$ ) означает порядковый номер реакции;  $K_p$  — константа равновесия процесса гидратации

гидроксильных ионов;  $\gamma$  — коэффициент активности; черточка над символом означает отнесение его к фазе смолы.

Решение систем уравнений (59—61) встречает большие затруднения, так как моляльность гидроксильных ионов и триметиламина в фазе смолы непрерывно изменяются по мере протекания процессов дезаминирования и деградации анионита.

Моляльность триметиламина в фазе смолы, найденная из равновесия Дониана<sup>110</sup>, зависит от соотношения внешний раствор — смола в опыте и от растворимости триметиламина во внешнем растворе:

$$\bar{m}_e = \frac{-0,018 \cdot E^{\text{cor}}}{2 \cdot \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}} + \sqrt{\left(\frac{0,018 \cdot E^{\text{cor}}}{2 \cdot \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 + \beta \frac{0,018 \cdot C_e}{C_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (62)$$

По мере приближения к состоянию предельной растворимости триметиламина во внешнем растворе моляльность его в фазе смолы будет стремиться к постоянной величине.

Моляльность ионов  $\text{OH}^-$  в фазе анионита определяется величиной гидратируемости сильноосновных аминогрупп\* и гидроокиси тетраметиламмония сорбированной за счет доннановского распределения.

$$\bar{m}_{\text{OH}^-} = \frac{0,018 \cdot E^{\text{cor}}}{2 \cdot \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}} + \sqrt{\left(\frac{0,018 \cdot E^{\text{cor}}}{2 \cdot \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 + \beta_1 \frac{0,018 \cdot C_{\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (63)$$

где  $\beta$  и  $\beta_1$  — отношение коэффициентов активности триметиламина и гидроокиси тетраметиламмония в фазе смолы и внешнем растворе.

По мере накопления гидроокиси тетраметиламмония моляльность ионов  $\text{OH}^-$  в фазе смолы и скорость процессов дезаминирования и деградации должны возрастать. Однако при большом избытке «внешней» воды, а также нагревании анионита в динамических условиях и в смешанном слое можно пренебречь доннановской сорбцией триметиламина и гидроокиси тетраметиламмония. В таких опытах вклад реакций (29, 31) в уменьшение обменной емкости анионита будет сведен к минимуму, и уравнения (59—61) упрощаются в:

$$-dE^{\text{cor}}/d\tau = (k'_{25} + k'_{26}) (E^{\text{cor}})^2 \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} \quad (64)$$

$$dq_1/d\tau = \frac{(k'_{25})^2}{(k'_{25} + k'_{26})} \cdot (E^{\text{cor}})^2 \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} \quad (65)$$

$$dq_2/d\tau = (k'_{26})^2 (E^{\text{cor}})^2 \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-} / (k'_{25} + k'_{26}) \quad (66)$$

Изменением моляльности ионов  $\text{OH}^-$  в фазе анионита в процессе опыта можно пренебречь (как и в опытах с катионитами<sup>111</sup>) и приняв отношение коэффициентов активности в ионите постоянным, при начальных условиях ( $\tau=0$ ,  $E^{\text{cor}}=E_0^{\text{cor}}$ ,  $q_1=q_2=0$ ) получим решение уравнений (64—66):

$$E^{\text{cor}} = E_0^{\text{cor}} / [1 + (k_{25} + k_{26}) \cdot E_0^{\text{cor}} \cdot \tau] \quad (67)$$

$$q_1 = k_{25} \cdot E_0^{\text{cor}} / [k_{25} + k_{26} + 1/\tau \cdot E_0^{\text{cor}}] \quad (68)$$

$$q_2 = k_{26} \cdot E_0^{\text{cor}} / [k_{25} + k_{26}] + 1/\tau \cdot E_0^{\text{cor}} \quad (69)$$

где  $k_{25}=k'_{25} \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-}$  и  $k_{26}=k'_{26} \cdot \bar{m}_{\text{OH}^-}$  — кажущиеся константы скорости дезаминирования и деградации аминогрупп анионита.

\* Диссоциацией слабоосновных групп пренебрегаем.

Необходимо отметить, что уравнения (67—69) позволяют рассчитывать кинетику процессов даже при возникновении затруднений в определении моляльности ионов OH (макропористые и конденсационные смолы) или при обработке опубликованных экспериментальных данных, содержащих недостаточную информацию по гидратируемости функциональных групп. Для этих случаев можно находить значения констант  $k$ , включающих в себя величину моляльности гидроксильных ионов. Так, обработка экспериментальных данных, полученных при нагревании анионита AB-17 в динамических условиях<sup>96</sup> и в смешанном слое<sup>27</sup>, показала удовлетворительную применимость уравнений (67—69). Отклонение экспериментальных данных от расчетных при больших степенях разрушения аминогрупп анионита AB-17 в смешанном слое обусловлено переходом функциональных групп из OH-формы в сульфатную вследствие нейтрализации серной кислоты, выделившейся при десульфировании катионита KU-2<sup>27</sup>. Реакции (29)—(31) оказывают компенсирующее влияние на уменьшение  $E^{\text{cor}}$  и потому даже при нагревании анионита с водой в запаянных ампулах наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению (67) данных (рис. 1).

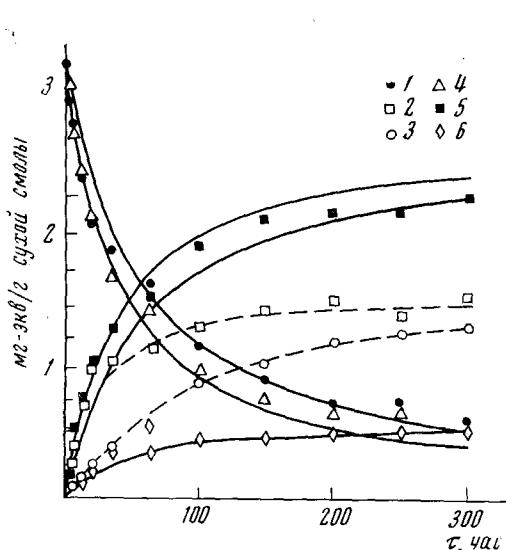


Рис. 1. Уменьшение  $E^{\text{cor}}$  (1, 4), дезаминация (2, 5) и деградация (3, 6) аминогрупп анионита AB-17 (OH) при  $125^\circ\text{C}$  в воде (1—3) и смешанном слое (4—6). Сплошные кривые рассчитаны по уравнениям (67—69), пунктирные проведены по экспериментальным данным<sup>27</sup>.

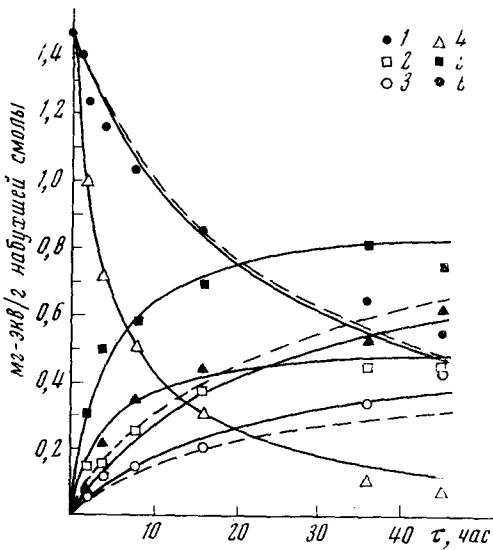


Рис. 2. Уменьшение  $E^{\text{cor}}$  (1, 4), дезаминация (2, 5) и деградация (3, 6) аминогрупп анионита AB-17×6 (OH) при нагревании в воде при  $135^\circ\text{C}$  (1—3) и  $150^\circ\text{C}$  (4—6). Сплошные кривые рассчитаны по уравнениям (67—69); пунктирные кривые — по уравнениям (67—71). Экспериментальные точки по данным<sup>75</sup>.

При этом кривые дезаминации и деградации, рассчитанные по (68, 69), естественно, не совпадали с экспериментальными, так как вкладом второго слагаемого в уравнениях (56, 57) пренебречь нельзя. Вклад реакций (29) и (31) в процессы дезаминации и деградации увеличивается с ростом длительности нагревания, а также уменьшением степени сшивки матрицы и соотношения объемов внешнего раствора и смолы в опыте. В работах Шабурова с сотр.<sup>13, 74, 75</sup> относительное содержание воды, было, вероятно, существенно выше, чем у Рогинской с сотр.<sup>27</sup> и поэтому в первом случае нередко даже процессы дезаминации и деградации аминогрупп хорошо описываются с помощью уравнений (68,

ТАБЛИЦА 7

Кажущиеся константы скорости дезаминирования ( $k_{25}$ ) и деградации ( $k_{26}$ ) аминогрупп анионитов при нагревании в воде

Тип анионита	Температура, °C	Обменная емкость, мг-экв/г			Константы скорости, кг матрицы/моль. час		Ссылки на литературу	
		в статье		$E_c^M$ , сог мг-экв				
		$E_0^{cor}$	$E_t^{cor}$	г матрицы	$10^3 \cdot k_{25}$	$10^4 \cdot k_{26}$		
AB-17×6 <sup>a</sup> (OH)	85	4,03	3,24	5,90	7,8 ± 1,3	0,16 ± 0,03	79	
	103		2,62		0,24 ± 0,04	0,7 ± 0,12	79	
	118		0,42		2,7 ± 0,2	11,0 ± 0,9	79	
	140		0,08		8 ± 2	55,0 ± 13	79	
AB-17×8 <sup>a</sup> (OH)	90	3,26	1,80	4,38	0,21 ± 0,02	1,1 ± 0,1	77	
	110		0,67		1,04 ± 0,1	6,2 ± 0,6	77	
	116		0,83		1,9 ± 0,3	8 ± 1	79	
	125		0,26		7,1 ± 0,9	44 ± 5	79	
	116 <sup>f</sup>		0,84		2,8 ± 0,3	13 ± 2	27	
	125 <sup>f</sup>		0,52		3,9 ± 0,5	18 ± 2	27	
AB-17×2 <sup>6</sup> (OH)	100	1,10	0,97	5,67	0,1 ± 0,02	0,7 ± 0,2	74	
AB-17×6 <sup>b</sup> (OH)	75	1,44	1,32	5,00	0,016 ± 0,003	0,13 ± 0,03	75	
	100		1,09		0,22 ± 0,05	1,5 ± 0,3	13	
	120		0,69		1,07 ± 0,03	7,7 ± 0,2	75	
	135		0,56		5,0 ± 1,0	40 ± 7	75	
	150 <sup>b</sup>		0,07		277 ± 10	2000 ± 70	75	
	75 <sup>d</sup>		1,15		0,33 ± 0,002	0,9 ± 0,01	96	
	90 <sup>d</sup>		1,09		0,46 ± 0,1	1,16 ± 0,024	96	
AB-17 <sup>a</sup> (Cl)	150	3,72	2,41	5,65	0,50 ± 0,07		74	
	160	3,20	0,77		2,2 ± 0,2		97	
	170		0,98		6,1 ± 0,2		97	
	180	2,96	1,11		16,6 ± 0,8		97	
AB-17×16 <sup>b</sup> (OH)	100	1,56	0,98	2,97	0,44 ± 0,01	2,8 ± 0,1	74	
AB-27 <sup>b</sup> (OH)	75	1,57	0,93	5,50	0,215 ± 0,003	3,1 ± 0,03	13	
	100		0,17		3,2 ± 0,5	57 ± 9	13	

<sup>a</sup> Обменная емкость в работе приведена в мг-экв/г сухой смолы, <sup>b</sup> Обменная емкость в работе приведена в мг-экв/г набухшей смолы, <sup>c</sup> В уравнении Аррениуса этим значениям констант соответствует  $t=190^\circ$ , <sup>d</sup> Смола нагревалась в смешанном слое с катионитом КУ-2(Н), <sup>e</sup> Смола нагревалась в динамических условиях.

69). Иллюстрацией этому могут служить данные рис. 2. Сумму кажущихся констант скорости ( $k_{25} + k_{26}$ ) находили из соотношения:  $1/E_0^{cor} - 1/E_t^{cor} = (k_{25} + k_{26})t$ . По сумме констант и вкладу процессов дезаминирования и деградации на начальных участках, когда реакциями (29, 31) можно пренебречь, находили значения  $k_{25}$  и  $k_{26}$ . Рассчитанные таким методом значения констант скорости, интервалы изменения обменной емкости при различных температурах и вычисленные значения обменной емкости  $E_0^{cor}$  в мг-экв/г матрицы (по формулам табл. 1) приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 8

Каждущиеся константы скорости и вклад дезаминирования в потери ёмкости OH-формы анионитов при 100° в органических и водно-метанольных средах

Анионит	Среда	% дезаминирования	Константы скорости, 10 <sup>12</sup> кг матрицы/моль/час		Ссылки на литературу
			дезаминирования, $k_{32}$	деградации, $k_{33}$	
AB-17×2	CH <sub>3</sub> OH	74±4	11±1	6,5±0,5	74
AB-17×6	50 % CH <sub>3</sub> OH	76±1	11±8	6,5±4,7	75
AB-17×6	75 % CH <sub>3</sub> OH	78±2	16±3	8,4±1,3	75
AB-17×6	CH <sub>3</sub> OH	75±3	27±2	16±1	75
AB-17×6	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	86±3	11±2	4,4±1	13
AB-17×6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	69±1	26±5	17±3	13
AB-17×6	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	70±9	5±1*	3,6±0,8**	95
AB-17×16	CH <sub>3</sub> OH	76±3	29±4	17±2	74
AB-27	CH <sub>3</sub> OH	38±1	180±30	220±40	13
AB-27	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	27±1	53±19*	87±31**	94

П р и м е ч а н и е: В среде ацетона константы дезаминирования \* ( $k_{34} + k_{35}$ ) и деградации \*\* ( $k_{35}$ )

Представленные в табл. 7 данные указывают, что отклонения от среднего значения каждующихся констант скорости дезаминирования и деградации аминогрупп, найденные с помощью предложенных уравнений, составляют 10—25 % и значительно меньше чем найдено с применением уравнения реакции первого порядка ( $\pm 60$ ).<sup>77, 79</sup> Последнее обстоятельство, несомненно, свидетельствует в пользу новых принципов, положенных в основу рассмотрения термостойкости функциональных групп ионитов.

Необходимо отметить, что при кинетической обработке опубликованных данных лишь у образца анионита с 16 % ДВБ были обнаружены  $\sim 13$  % аминогрупп, которые отщеплялись в воде и спиртах с заметно большей скоростью, чем остальные группы.

Кинетические параметры в уравнении Аррениуса, полученные для опытов в воде по данным Шабурова с сотр.<sup>75</sup> и Рогинской с сотр.<sup>77</sup> практически совпадают. Так, дезаминирование в воде анионита AB-17×6<sup>75</sup> и AB-17×8<sup>77</sup> характеризуется энергией активации  $27 \pm 2$ ,  $26 \pm 3$  ккал/моль и предэкспонентой  $(3,9 \pm 2,5) \cdot 10^{12}$ ,  $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$  кг матрицы/моль, час, а деградация —  $26 \pm 6$ ,  $25 \pm 3$  ккал/моль и  $(8,5 \pm 6,3) \cdot 10^{11}$ ,  $(9,9 \pm 3,6) \cdot 10^{11}$  кг матрицы/моль, час, соответственно.

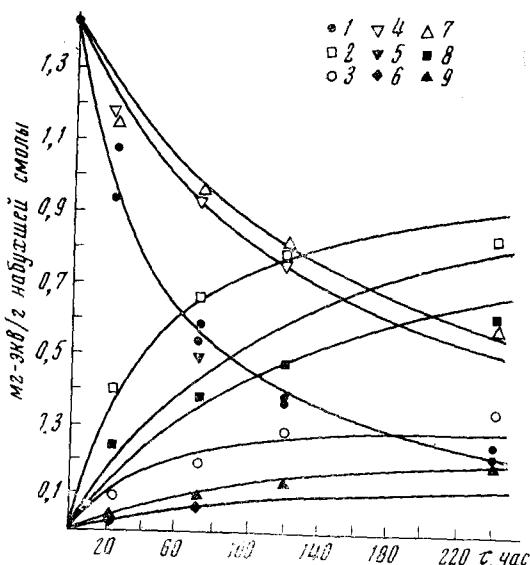


Рис. 3. Уменьшение  $E^{\text{сог}}$  (1, 4, 7), дезаминирование (2, 5, 8) и деградация (3, 6, 9) аминогрупп анионита AB-17×6 (ОИ) при 100° в метаноле (1—3), ацетиловом спирте (4—6) и 50-%ном водном метаноле (7—9). Кривые рассчитаны по уравнениям (67—69), 1—9 — экспериментальные точки, по данным<sup>13, 75</sup>

Уравнения (67—69) могут быть с успехом распространены и на другие среды. Так, применение их дало хорошие результаты для опытов нагревания анионита АВ-17 не только в спиртах, но и в водно-спиртовых

средах и в ацетоне, о чем свидетельствует незначительный разброс кажущихся констант скорости от средней величины (табл. 8), и удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных кинетических кривых (рис. 3).

В этаноле, по данным работы<sup>75</sup>, процесс дезаминирования характеризуется энергией активации  $28 \pm 2$  ккал/моль и предэкспоненциальным множителем  $(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$  кг матрицы/моль·час, а деградация — соответственно  $28 \pm 3$  ккал/моль и  $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{13}$  кг матрицы/моль·час.

Несмотря на ожидаемое многообразие реакций при нагревании анионита АВ-27, суммарные процессы уменьшения  $E^{\text{cor}}$ , дезаминирования и деградации во всех исследованных средах хорошо описываются уравнениями (67—69), о чем свидетельствуют небольшие отклонения констант скорости от средних значений (табл. 7, 8) и хорошее соответствие экспериментальных точек с рассчитанными кинетическими кривыми (рис. 4, 5).

Из уравнений (67—69) видно, что между кажущимися константами скорости дезаминирования и деградации и молярностью ионов OH в фазе анионита относительно сорбированного раствора для смол с различным содержанием сшивающего

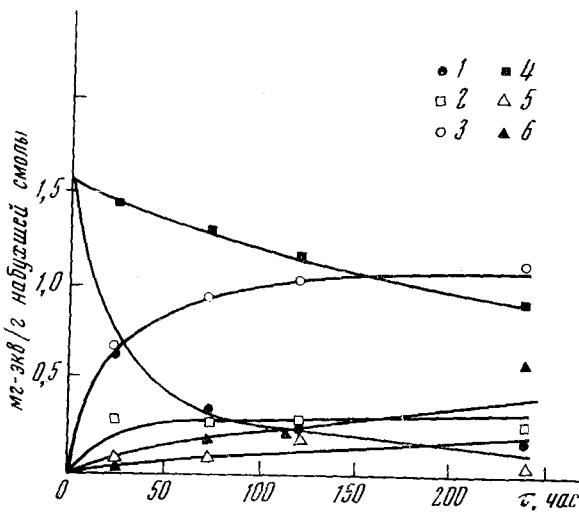


Рис. 4. Уменьшение  $E^{\text{cor}}$  (1, 4), дезаминирование (2, 5) и деградация (3, 6) аминогрупп анионита АВ-27 (ОН) в воде при  $100^\circ$  (1—3) и  $75^\circ$  (4—6). Кривые рассчитаны по уравнениям (67—69). 1—6 — экспериментальные точки по данным<sup>13</sup>.

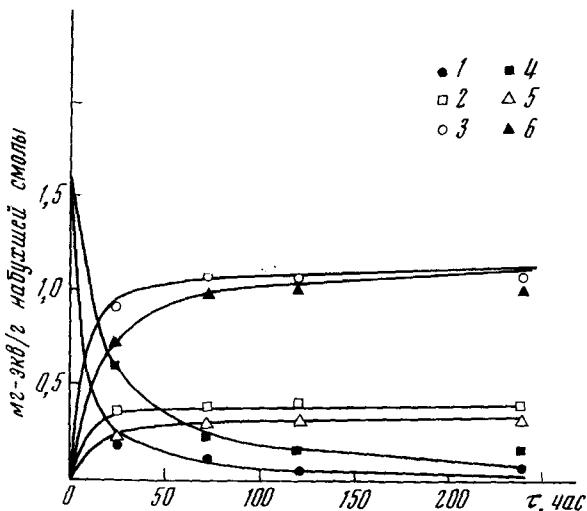


Рис. 5. Уменьшение  $E^{\text{cor}}$  (1, 4), дезаминирование (2, 5) и деградация (3, 6) аминогрупп анионита АВ-27 (ОН) при  $100^\circ$  в этаноле (1—3) и амиловом спирте (4—6). Кривые рассчитаны по уравнениям (67—69). 1—6 — экспериментальные точки по данным<sup>13</sup>.

агента должна существовать прямая пропорциональная зависимость. Рассчитанные из работы<sup>74</sup> по исходным значениям эквивалентного коэф-

фициента влагоемкости величины моляльности ионов гидроксила образцов смолы АВ-17 с 2,6 и 16% ДВБ составляют 1,52; 2,41 и 4,34 г-экв ОН<sup>-</sup>/л воды.

Наличие линейной зависимости между значениями  $k_{25}$ ,  $k_{26}$  и предэкспоненциальными множителями в уравнении Аррениуса от моляльности гидроксильных ионов в фазе анионита (рис. 6) открывает реальные

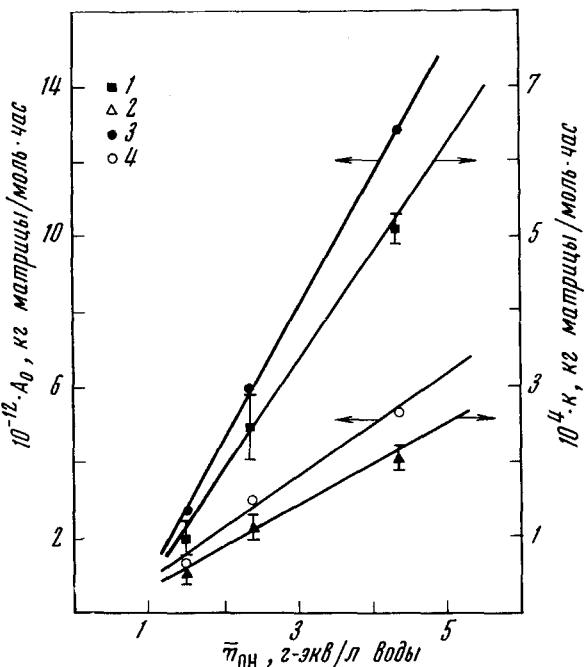


Рис. 6. Зависимость кажущихся констант  $k$  скорости при 100° (1, 2) и предэкспонент ( $A_0$ ) в уравнении Аррениуса (3, 4) процессов дезаминирования (1, 3) и деградации (2, 4) аминогрупп анионита АВ-17 в воде от моляльности ионов OH в фазе смолы. (точки 1—4 найдены по данным работы <sup>74</sup>).

пути для теоретического расчета их термостойкости в воде при любых температурах. Аналогичная зависимость ранее получена и для сульфокатионитов <sup>111</sup>.

Кажущиеся значения констант скорости дезаминирования и деградации аминогрупп можно рассчитать из уравнений, следующих из рис. 6;

$$k_{25} = (3,51 \cdot \bar{m}_{\text{OH}} - 2,50) \cdot 10^{12} \cdot \exp(-28 \cdot 10^3/RT) \quad (70)$$

$$k_{26} = (1,36 \cdot \bar{m}_{\text{OH}} - 0,40) \cdot 10^{12} \cdot \exp(-28 \cdot 10^3/RT) \quad (71)$$

Иллюстрацией применимости уравнений (70, 71) в сочетании с (67—69) для расчета кривых уменьшения  $E^{\text{cor}}$ , дезаминирования и деградации могут служить данные, представленные на рис. 2, для опытов нагревания анионита АВ-17 в воде при 135°.

Современное развитие работ по термической устойчивости анионитов характеризуется стремлением исследователей расширить диапазон инструментальных методов для решения ряда задач, касающихся не только судеб функциональных групп, но и изменений в самой матрице, даст ключ к созданию механически прочных ионитов.

Другой особенностью работ в рассматриваемой области является стремление к унификации и стандартизации методов исследования. К сожалению, в этом важном направлении сделано пока слишком мало.

Третьей и важнейшей чертой развития работ по термостойкости является концентрация усилий исследователей на выяснения механизма процессов отщепления функциональных групп. Представленные в обзоре результаты со всей очевидностью показали роль среды и способности ее к превращениям под влиянием противоионов анионита на устойчивость функциональных групп самой смолы. Эта точка зрения о связи каталитической активности и термической устойчивости сульфогрупп сформулированная в предыдущем обзоре<sup>1</sup>, теперь нашла свое развитие и более четкое обоснование.

Стремление исследователей дать математическое описание процессов превращения функциональных групп на базе кинетического подхода, на наш взгляд, заслуживает всемерного поощрения и развития.

Новые представления о механизме процессов дезаминирования и деградации анионитов, основанные на учете явления поляризации связей в элементарной ячейки и участия ионов OH как катализаторов реакций в образовании промежуточных соединений, возможно, не во всех деталях соответствуют истинной картине и в этом плане являются дискуссионными. Однако плодотворность предложенного подхода очевидна. С его помощью получены кинетические уравнения, хорошо описывающие ранее полученные экспериментальные данные и позволяющие теоретическим путем, на основании известных значений обменной емкости и моляльности противоионов в фазе смолы, рассчитывать кинетику уменьшения содержания сильноосновных групп, дезаминирования и деградации анионитов при любых температурах. Не подлежит сомнению, что дальнейшее развитие работ в области термической устойчивости ионообменных материалов и (в качестве модельных веществ) их низкомолекулярных аналогов создадут прочный фундамент синтетикам для правильного комбинирования структурных элементов и создания новых ионитов с высокими эксплуатационными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Усп. химии, **40**, 2250 (1971).
2. J. Kressin, G. R. Wateraig, Analyt. Chem., **34**, 1958 (1962).
3. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, Н. В. Батенина, Е. И. Люстгартен, Пласт. массы, **1961**, № 5, 20.
4. J. P. Fagis, J. W. Walton, Analyt. Chem., **34**, 1077 (1962).
5. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, ЖПХ, **38**, 1072 (1965).
6. O. Samuelson, Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, N.-Y.—Lond., 1963.
7. Н. Г. Полянский, Усп. химии, **39**, 504 (1970).
8. А. А. Хопникович, Дезактивация сбросовых вод, Атомиздат, М., 1966, стр. 161.
9. В. Л. Богатырев, Иониты в смешанном слое, «Химия», Л., 1968.
10. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, ЖПХ, **38**, 115 (1965).
11. Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, в сб. Исследование свойств ионообменных материалов, «Наука», М., 1964, стр. 145.
12. М. А. Шабуров, К. М. Салладзе, ЖПХ, **39**, 106 (1966).
13. М. А. Шабуров, К. М. Салладзе, ЖФХ, **40**, 561 (1966).
14. В. М. Виноградов, Е. И. Казанцев, Изв. Вузов, сер. Химия и хим. технол., **13**, 1294 (1970).
15. Б. Н. Ласкорин, Л. И. Водолазов, Л. М. Степанова, ЖПХ, **42**, 529 (1969).
16. Б. Н. Ласкорин, Л. И. Водолазов, Л. М. Степанова, Там же, **42**, 1034 (1969).
17. Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, ЖФХ, **44**, 2545 (1970).
18. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомол. соединения, ГХИ, М., 1960.

19. С. Фишер, Р. Кунин, сб. Аналитич. химии полимеров, ИЛ, М., 1963, т. I, стр. 488.
20. Е. И. Казанцев, В. С. Пахолков, З. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин, Ионообменные материалы, их синтез и свойства, Изд-во УГИ. Свердловск, 1969 г.
21. ГОСТ 10897—64.
22. S. Fischer, R. Kunin, Anal. Chem., **27**, 1191 (1955).
23. A. L. Wilson, J. Appl. Chem., **9**, 466 (1959).
24. A. L. Wilson, Там же, **11**, 151 (1961).
25. Ю. Штамберг, Ф. Юрачка, ЖПХ, **35**, 2295 (1962).
26. F. Polak, A. Wugova, Zesz. nauk. univ. Jagiellońskiego, Prace, chem. 191—209, **162**, № 12, 191 (1967).
27. Б. С. Рогинская, Н. В. Бычков, А. И. Касперович, в сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 71.
28. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, Ж. аналит. химии, **18**, 304 (1963).
29. В. Д. Копылова, Г. Д. Асамбадзе, К. М. Салладзе, Зав. лаб., **1969**, 1180.
30. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. аналит. химии, **24**, 1727 (1969).
31. Н. Г. Полянский, М. А. Шабуров, А. А. Ефимов, Там же, **19**, 1192 (1962).
32. В. П. Гребень, Канд. диссерг. НИФХИ им. Карпова М., 1972.
33. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы, Атомиздат, М., 1965.
34. П. Е. Тулупов, А. И. Касперович, Химия высоких энергий, **3**, 157 (1969).
35. Н. Е. Тулупов, М. А. Жуков, А. Б. Пашков, Б. Я. Кельман, в сб. Ионообменные мембранны в электродиализе, «Химия», Л., 1970, стр. 33.
36. П. Е. Тулупов, ЖФХ, **45**, 1205 (1971).
37. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, Там же, **45**, 2275 (1971).
38. Н. Г. Полянский, Докт. диссерт. ЛГУ, 1969.
39. Н. Г. Полянский, Н. Л. Полянская, В. Н. Мазин, ЖФХ, **45**, 2858 (1971).
40. D. Whittington, I. R. Millar, J. Appl. Chem., **18**, 122 (1968).
41. Е. Д. Киселева, В. М. Хасанова, К. В. Чмутов, ЖФХ, **45**, 1196 (1971).
42. Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, Там же, **45**, 1509 (1971).
43. Е. Д. Киселева, В. М. Хасанова, Т. Д. Семеновская, К. В. Чмутов, Там же, **45**, 2862 (1971).
44. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, в сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 83.
45. К. М. Салладзе, в сб. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 114.
46. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **10A**, 157 (1968).
47. З. Н. Эйриш, М. В. Эйриш, М. В. Виттих, Изв. АН КазССР, **1970**, № 5, 32.
48. И. Б. Янович, И. Ф. Глейм, В. С. Солдатов, Вестник АН БССР, сер. хим. наук, **4**, 29 (1968).
49. И. Б. Янович, И. Ф. Глейм, В. С. Солдатов; Там же, **1**, 112 (1969).
50. R. Dubczynski, Przem. Chem., **38**, 216 (1959).
51. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. ГХИ, М., 1963, стр. 664.
52. В. С. Солдатов, З. Р. Павловская, И. Ф. Глейм, в сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», Л., 1970, стр. 64.
53. М. А. Шабуров, К. М. Салладзе, ЖПХ, **39**, 2803 (1966).
54. М. А. Шабуров, Там же, **38**, 2666 (1965).
55. О. Н. Мягкой, Т. Г. Суслина, В. И. Тягунова, в сб. Теория и практика сорбционных процессов, Изд. ВГУ, Воронеж, вып. 1, 1966, стр. 170.
56. П. Е. Тулупов, в сб. Ионный обмен и хроматография, изд. ВГУ, Воронеж, ч. 2, 1971, стр. 7.
57. В. В. Зыкова, Автореф. канд. дисс. Алма-Ата, 1969.
58. J. J. Barghuisen, A. A. Jonke, Power Technology and Reactor Fuel Processing, **10**, 2, 170 (1967).
59. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, Н. И. Петрова, Н. И. Чеботарева, Л. Е. Цупак, см.<sup>56</sup> Воронеж, ч. 2, стр. 56.
60. R. Angeles, M. Aldridge, D. Freeman, L. Wall, J. Polymer Sci., **B7**, 609 (1969).
61. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, ЖПХ, **39**, 1754 (1966).
62. R. M. Wheaton, W. C. Baumann, Ind. Eng. Chem., **43**, 1088 (1951).
63. M. Gilwood, C. Salmon, A. Greer, 12-th Annual Water Conference, Proc., 1951, стр. 119.
64. F. K. Lindsay, J. S. D'Amico, Ind. Eng. Chem., **43**, 1085 (1951).
65. Н. Фриши др., в сб. Водоподготовка и водный режим котлов на тепловых электростанциях. Госэнергоиздат, М., 1958, вып. 7, 8.
66. Л. Д. Вирт, Там же, 1957, вып. 3, 46.

67. Р. Гриссбах, Теория и практика ионного обмена, ИЛ., М., 1963.
68. M. Fodó, E. Szabó, Z. Pók, Acta Chim. Acad. Scient. Hung., **29**, 1 (1961).
69. В. В. Зыкова, М. В. Виттих, Л. Д. Мареева, в сб. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964, стр. 89.
70. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, ЖПХ, **41**, 2261 (1968).
71. М. А. Потапова, М. Н. Кузнецова, К. М. Салладзе, К. М. Ольшанова, в сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 60.
72. М. А. Потапова, К. М. Ольшанова, К. М. Салладзе, Н. И. Петрова, в сб. Исследование свойств ионообменных материалов, «Наука», М., 1964, стр. 158.
73. Н. И. Петрова, М. А. Потапова, в сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 120.
74. М. А. Шабуров, Л. Г. Мясникова, Ю. И. Белоногова, Пласт. массы, **1965**, № 5, 54.
75. М. А. Шабуров, Канд. диссерт. М., НИФХИ им. Карпова, 1965.
76. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962, стр. 68.
77. Б. С. Рогинская, А. И. Касперович, Н. В. Бычков, в сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», М., 1968, стр. 140.
78. А. Серрей, Справочник по органическим реакциям, ГХИ, М., 1962, стр. 96.
79. Б. С. Рогинская, Кандид. диссерт. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1970, стр. 93.
80. Ц. С. Цурцхалия, К. М. Салладзе, в сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», Л., 1969, стр. 208.
81. M. J. Hatch, W. D. Lloyd, J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1659 (1964).
82. J. Petráříč, J. Stemberg, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **32**, 798 (1967).
83. Z. Vašiček, J. Stemberg, Kunstarz Jonenaustauscher, Berlin, 1970, стр. 272.
84. Z. Vašiček, J. Stemberg, O. Dufka, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **36**, 1817 (1971).
85. Z. Vašiček, J. Klában, J. Stemberg, Там же, **36**, 1825 (1971).
86. J. Rahm, J. Stemberg, Там же, **36**, 2698 (1971).
87. J. Petráříč, O. Petreus, A. Sagrov, C. Luca, M. Dima, Revista de Chimiie, **22**, 177 (1971).
88. К. М. Салладзе, В. Б. Карагман, Н. Б. Галицкая, в сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», Л., 1969, стр. 193.
89. И. В. Самборский, К. М. Салладзе, Там же, стр. 230.
90. Я. Линдеман, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, М., секция 3, 1960, стр. 146.
91. А. И. Вулих, Ионообменный синтез, «Химия», М., 1973, стр. 26.
92. Z. J. Disdár, Bull. Inst. Nucl. Sci., **8**, 157 (1958).
93. Н. В. Бычков, А. И. Касперович, Б. С. Рогинская, ЖФХ, **43**, 2522 (1969).
94. В. М. Виноградов, Автореф. канд. дисс. УПИ, Свердловск, 1971.
95. М. А. Шабуров, К. М. Салладзе, ЖПХ, **41**, 593 (1968).
96. М. А. Шабуров, К. М. Салладзе, Там же, стр. 2179.
97. П. Е. Тулупов, ЖФХ, **45**, 431 (1971).
98. О. А. Рейтова, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, М., 1964, стр. 81.
99. П. Е. Тулупов, ЖПХ, **39**, 2434 (1966).
100. П. Е. Тулупов, сб. Тезисы докладов Всес. конф. по применению ионитов в народном хозяйстве, М., 1973 (в печати).
101. П. Е. Тулупов, М. А. Шабуров, ЖФХ (в печати).
102. см.<sup>76</sup>, стр. 578.
103. см.<sup>76</sup>, стр. 571.
104. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, книга I, «Химия», М., 1969, стр. 103, 145.
105. S. Hattori, J. Chim. Phys., **48**, 407 (1951).
106. E. W. Waite, J. Chem. Eng. Data, **5**, 376 (1960).
107. П. Е. Тулупов, ЖФХ, **45**, 665 (1971).
108. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, Пласт. массы, **1971**, № 10, 53.
109. К. Лейблер, Кинетика органических реакций, «Мир», М., 1966, стр. 306.
110. Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник, Равновесие и кинетика ионного обмена, «Химия», Л., 1970, стр. 57.
111. П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, А. М. Бугаев, ДАН **210**, 1392 (1973).
112. M. A. Minto, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Lab. Pract., **21**, 797 (1972).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва  
Тамбовский институт  
химического машиностроения