

олигомерных продуктов. Действительно, гель-хроматографический анализ в обоих случаях подтвердил наличие олигомерной фракции с молекулярной массой 1000—1500.

Таким образом, аминозамещенные алкилтитанатные аппреты могут участвовать в процессе отверждения ЭС за счет раскрытия эпоксициклов аминными функциями титаната. В то же время переэтерификация титаната гидроксильными группировками, образующимися в процессе реакции, обеспечивает возможность дополнительной сшивки олигомерных цепей между собой и химическое связывание их с наполнителем, что должно вести к появлению новых положительных качеств наполненного эпоксидного материала.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений записаны в бензоле на спектрофотометре Specord IR75. ПМР спектры получены на спектрометре Tesla BS467 (60 Мгц). Образцы представляли собой 10 %-ные растворы в дейтеро-хлороформе, внутренний стандарт — ТМС.

Во всех реакциях использовались свежеперегнанный ФГЭ и свежеприготовленные образцы аминозамещенных титанатов (I, II), синтезированных по методике [3]. Исследование кинетики взаимодействия проводили в термостатируемой трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и устройством для отбора проб. Концентрация ФГЭ во всех опытах составляла 0,2 моль/л, концентрация аминосоединения определялась из условия эквивалентного соотношения между эпоксидными и аминогруппами. За ходом реакции следили путем количественного определения эпоксидных групп ФГЭ титрованием раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте [6].

Гель-хроматографический анализ проводили в колонке, заполненной Sephadex LH20, элюент — хлороформ. Детектирование осуществлялось по изменению показателя преломления раствора на интерферометре ИТР-2. Калибровочная кривая для определения молекулярных масс строилась с использованием образцов стандартных полиэтиленгликолей.

Список литературы

1. Monte S. J., Sugerman G., Sharpe P. D. // Proc. 24th Int. Wire and Cable Symp. Cherry Hill. 1975. P. 300.
2. Sugerman G., Monte S. J. Ind. vernice. 1977. V. 31. P. 2.
3. Bhargava P. C., Gupta V. D., Mehrotra R. C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. S. 337.
4. Суворов А. А., Суворова А. И., Дульцева Л. Д., Кознева М. А., Ежова Н. Ю., Логинова Е. Ф. // Высокомолекулярное соединение. 1978. Т. 20. С. 2592.
5. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. М., 1969. С. 88.
6. Analytical chemistry of polymers. Ed. Kleine G. M. N. Y. 1959. V. 12. Part 1. P. 133.

УДК 546.185,831 : 536.666

А. А. РАГОЙША, В. Ф. ТИКАВЫЙ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБМЕНА КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АМОРФНОМ ФОСФАТЕ ЦИРКОНИЯ

Дифференциальная энтальпия ΔH является одной из наиболее информативных характеристик ионообменного процесса, поскольку эта величина позволяет судить об энергетических эффектах, сопровождающих каждую из стадий замещения ионов в сорбенте. Возможны два способа экспериментального определения ΔH : проведение прямых калориметрических исследований и расчет по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\Delta H = -R[\partial \ln \tilde{K} / \partial (1/T)]_{p,c}, \quad (1)$$

где $\tilde{K}$ — кажущаяся константа обмена для данной степени замещения [1].

Применимость уравнения изобары Вант-Гоффа для расчета ΔH обмена на полифункциональных сорбентах требует специального обсуждения. Рассмотрим случай одновременного участия в реакции двух близких по кислотности функциональных групп, характеризующихся ступенчатыми константами обмена k_1 и k_2 . Если соблюдается линейность зависимости $\ln k_i = f(1/T)$, то по уравнению изобары Вант-Гоффа

$$\ln k_i = -\Delta H_i/RT + \Delta S_i/R, \quad (2)$$

где ΔH_i — дифференциальная энтальпия обмена на данном виде функциональных групп.

Экспериментально определяемая дифференциальная энтальпия ΔH для данной степени замещения зависит от величины ΔH_i и степени участия каждого из видов функциональных групп α_i на конкретной стадии обмена:

$$\Delta H = \Delta H_1\alpha_1 + \Delta H_2\alpha_2. \quad (3)$$

В работе [2] показано, что экспериментально определяемая кажущаяся константа обмена $\tilde{K}$ связана со ступенчатыми константами обмена k_i соотношением

$$\ln \tilde{K} = -\ln g^0 + \ln \sum_{i=1}^n k_i g_{iH} - \ln \bar{N}_H, \quad (4)$$

где g^0 — полная обменная емкость; g_{iH} — концентрация иона H^+ в твердой фазе, реализуемая в условиях опыта на i -ом виде функциональных групп; $\bar{N}_H$ — степень замещения ионов H^+ .

Для бифункционального обменника уравнение (4) преобразуется в выражение

$$\begin{aligned} \ln \tilde{K} = & -(\ln g^0 + \ln \bar{N}_H) + \ln (k_1 g_{1H} + k_2 g_{2H}) = \\ = & -\ln (g^0 \bar{N}) + \ln [g_{1H} \cdot \exp(-\Delta H_1/RT + \Delta S_1/R) + \\ & + g_{2H} \cdot \exp(-\Delta H_2/RT + \Delta S_2/R)]. \end{aligned} \quad (5)$$

Даже при линейности функций $\ln k_i = f(1/T)$ зависимость кажущейся константы обмена от обратной температуры оказывается достаточно сложной. Безусловно, в некоторых конкретных случаях численные значения параметров, входящих в уравнение (5), могут соотноситься таким образом, что осуществится формальное выполнение равенства

$$\ln \tilde{K} = a + b \cdot (1/T). \quad (6)$$

Однако это не должно служить достаточным основанием для придания смысла дифференциальных энтальпии и энтропии величинам, определенным по уравнению (6).

Как показано на примере кристаллического фосфата сурьмы [2], неорганические сорбенты следует считать полифункциональными ионитами, многоосновность которых возникает в результате межйонного взаимодействия по мере замещения водорода на катион металла. Полифункциональность может быть причиной того, что в некоторых случаях наблюдается несовпадение численных значений энтальпии обмена, полученной путем прямых калориметрических измерений и определенной из температурной зависимости констант обмена. Анализ соответствующих литературных данных по фосфату циркония (ФЦ) приведен в работе [3].

Фосфат циркония — удобный модельный объект для изучения закономерностей ионного обмена на неорганических сорбентах, что обусловлено его высокой гидролитической стабильностью, а также возможностью варьирования состава (содержания фосфора и циркония в матрице) и степени кристалличности обменника. Результаты термодинамического исследования ионообменного процесса с участием фосфатов

циркония состава $P/Zr=2$ обобщены в [4, 5]; систематическое определение теплоты обмена на сорбентах с более низким содержанием фосфора не проводилось. В настоящей работе приведена дифференциальная энтальпия катионов щелочных металлов на водородных формах аморфных фосфатов циркония состава $P/Zr=1,02; 1,12; 1,57$.

Сорбент синтезирован сливанием растворов $ZrOCl_2$ и H_3PO_4 с последующей отмывкой и высушиванием геля ФЦ по методике [6]. Брутто-формулы полученных образцов $ZrO_2 \cdot 0,51P_2O_5 \cdot 2,7H_2O$; $ZrO_2 \cdot 0,56P_2O_5 \cdot 2,5H_2O$; $ZrO_2 \cdot 0,78P_2O_5 \cdot 2,8H_2O$ (при относительном давлении паров воды $p/p_s=0,3$). Дифференциальная энтальпия ΔH рассчитана из интегральной теплоты частичного обмена, измеренной в калориметре смешения [7].

Величину дифференциальной энтальпии процесса $H - \text{ФЦ} + \text{Me}^+(aq) \rightarrow \text{Me} - \text{ФЦ} + H^+(aq)$ можно представить как сумму ΔH_j элементарных стадий обмена: 1) разрыв связи H^+ — функциональная группа и выход катиона водорода из твердой фазы ($\Delta H_1 > 0$); 2) перегидратация ионов в растворе $H^+ + \text{Me}^+(aq) \rightarrow \text{Me}^+ + H^+(aq)$ ($\Delta H_2 < 0$); 3) переход катиона Me^+ в твердую фазу и образование химической связи с функциональной группой ($\Delta H_3 < 0$). Рассмотрим вклад слагаемых ΔH_j в суммарное значение ΔH для катионов $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ на разных стадиях обмена.

Неоднородность структуры аморфного ионообменника обуславливает наличие функциональных групп различной кислотности в матрице ФЦ [8]. В соответствии с этим следует ожидать увеличения положительного вклада ΔH_1 в энтальпию процесса по мере роста степени обмена.

Поскольку энтальпия гидратации уменьшается в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, при переходе от лития к цезию растет вклад экзотермической составляющей ΔH_2 в величину ΔH обмена.

Обменивающиеся ионы в матрице ФЦ фиксируются в цеолитоподобных полостях, размеры которых варьируются в широких пределах [8]. Предполагается [4], что на начальных стадиях обмен протекает в больших полостях и не требует значительной дегидратации входящего катиона; в последующем в реакции принимают участие функциональные группы, расположенные в плотных областях каркаса сорбента. Это должно приводить к уменьшению экзотермической составляющей ΔH_2 с ростом степени заполнения.

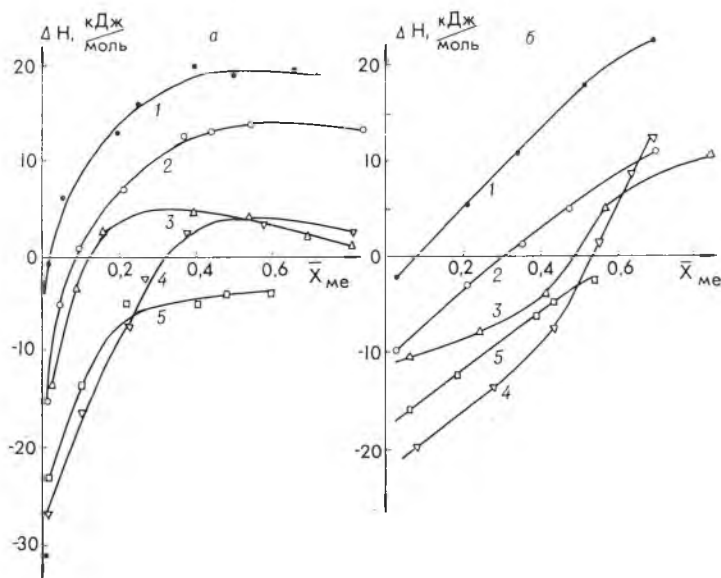


Рис. 1. Зависимость дифференциальной энтальпии обмена от степени заполнения фазы сорбента катионом металла ($a - P/Zr=1,02$; $b - P/Zr=1,57$):

1 — Li; 2 — Na; 3 — K; 4 — Rb; 5 — Cs

Экзотермический эффект ΔH_3 падает с переходом от Li^+ к Cs^+ , поскольку в этом направлении растет межъядерное расстояние катион — функциональная группа. В первом приближении ΔH_3 не зависит от степени обмена.

Экспериментальные данные калориметрического исследования обмена приведены на рис. 1. Общие закономерности протекания ионообменного процесса одинаковы для образцов ФЦ с различным содержанием фосфора: реакция экзотермична на первых стадиях и эндотермична на последующих; энергетическая выгодность ионного обмена в целом увеличивается при переходе от легких катионов к тяжелым. Это согласуется с приведенным анализом роли слагаемых ΔH_j в энтальпии обмена при условии, что перегидратация ионов вносит существенный вклад в величину ΔH . Аномальное расположение кривой $\Delta H = f(\bar{x}_{\text{Me}})$ для цезия обусловлено большими размерами этого иона и необходимостью его заметной дегидратации уже на начальных стадиях обмена.

Влияние экзотермической составляющей ΔH_3 на энергетику обмена усиливается в тех случаях, когда создаются условия для взаимодействия катиона металла с несколькими функциональными группами и с отрицательно заряженными атомами кислорода каркаса сорбента. Вероятность осуществления такого многоцентрового взаимодействия возрастает с увеличением концентрации функциональных групп (т. е. при росте отношения P/Zr), а также при обмене в цеолитных полостях малого радиуса.

При больших степенях заполнения может возникнуть дополнительный эффект — взаимное отталкивание одноименных катионов, оказавшихся на близком расстоянии друг от друга ($\Delta H_4 > 0$). Численное значение ΔH_4 должно коррелировать с количеством функциональных групп, ориентированных в одну цеолитную полость, а следовательно, с молярным содержанием фосфора в сорбенте.

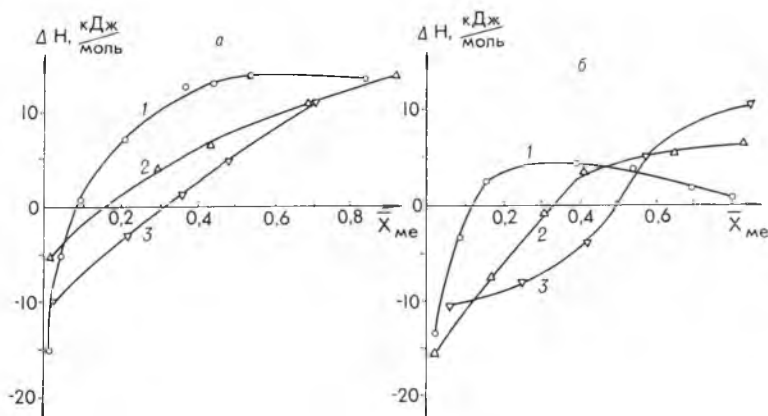


Рис. 2. Влияние состава матрицы сорбента на величину дифференциальной энтальпии обмена ионов натрия (а) и калия (б):

1 — $\text{P/Zr}=1,02$; 2 — $\text{P/Zr}=1,12$; 3 — $\text{P/Zr}=1,57$

Влияние состава матрицы ионита на энтальпию обмена рассмотрим на примере сорбции катионов Na^+ и K^+ (рис. 2). При небольших степенях заполнения (расстояние между соседними катионами в твердой фазе велико) энергетическая выгодность обмена увеличивается с повышением концентрации функциональных групп (с ростом P/Zr). Усиление многоцентрового взаимодействия катион — каркас в микрополостях проявляется в уменьшении эндотермичности процесса ($\bar{x}_{\text{Me}} > 0,5$; образец ФЦ состава $\text{P/Zr}=1,02$). В противоположность этому обмен на богатом фосфором образце $\text{P/Zr}=1,57$ сопровождается постоянным усилением меж-ионного отталкивания $\text{Me}^+ - \text{Me}^+$ и ростом эндотермичности реакции по

мере увеличения $\bar{x}_{\text{Me}}$. Насыщение твердой фазы катионом металла приводит к сближению величин ΔH для образцов ФЦ различного состава. Поскольку межионное отталкивание в жесткой структуре обменника должно зависеть от радиуса иона, этот эффект в случае большего катиона K^+ наблюдается раньше (при $\bar{x}_{\text{Me}}=0,5$), чем в случае меньшего катиона Na^+ (при $\bar{x}_{\text{Me}}=0,7$).

Авторы выражают благодарность акад. АН БССР В. С. Солдатову за предоставленную возможность выполнения калориметрических исследований и А. В. Попову за существенную помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

1. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск, 1972.
2. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л., 1982.
3. Рагойша А. А., Тикавый В. Ф. // Неорганические ионообменные материалы / Под ред. Б. П. Никольского. Л., 1980. Вып. 2. С. 121.
4. Kullberg L., Clearfield A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 11. P. 1578.
5. Kullberg L., Clearfield A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 11. P. 1585.
6. Тикавый В. Ф., Комаров В. Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 180.
7. Солдатов В. С., Юревич Л. В. ЖФХ. 1972. Т. 46. № 1. С. 264.
8. Сухарев Ю. И., Егоров Ю. В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. М., 1983.

УДК 543.854.748

Е. М. БОРИСЕНКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО,
Т. Г. ЛАЗАРЕВА, Е. М. ЕРХОВА

ВЛИЯНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НА НАБУХАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДЕ

Облучение целлюлозных материалов с кислотными группами УФ в области коротких экспозиций, когда не происходит заметной деструкции полимера, влияет на их механические, сорбционные, электромиграционные свойства [1—3], что связано с усилением молекулярной подвижности, а также с изменением системы межмолекулярных взаимодействий в аморфной части полимера [4].

Представляло интерес оценить действие УФ излучения на различные варианты сорбционных процессов: сорбцию паров воды и органических растворителей, процесс набухания, сорбцию растворов электролитов. В данной работе отражены результаты влияния УФ излучения в интервале экспозиций от $3,6 \cdot 10^{19}$ до $2,2 \cdot 10^{20}$ квант/см² на набухание целлюлозных материалов с кислотными группами в воде.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили гидратцеллюлоза (ГЦ) на основе целлофана, пленки, отлитые на основе хлопковой целлюлозы из среды органических растворителей и тетраоксида азота, а также монокарбоксихлорцеллюлоза (МКЦ) на их основе.

Величину набухания оценивали по величине относительного удлинения (ϵ , %) [5] с помощью микроскопа «Мир-3» по формуле:

$$\epsilon, \% = \frac{l_{\text{ср.}} - l_{\text{исх.}}}{l_{\text{исх.}}} \cdot 100, \%$$

где $l_{\text{исх.}}$ — длина исходного образца; $l_{\text{ср.}}$ — длина образца в растворителе в определенный момент времени.

Полимеры перед изучением влияния УФ на исследуемый процесс подвергали стандартизации в циклах набухание в воде (1 ч) — сушка при относительном давлении водяного пара 56 %. Контролем состояния целлюлозы после стандартизации являлась воспроизводимость кривой ϵ , % от времени набухания в воде в серии параллельных опытов.