

Для полной характеристики пластифицирующих свойств олигомера ОКГ-0,6 необходимо было исследовать ПВС-олигомерные пленки после старения. Старение проводилось шесть месяцев в обычных условиях. Данные прочностных и деформационных свойств (табл. 3) показывают, что ПВС-олигомерные пленки после старения отличаются высокими показателями механических свойств. ПВС-олигомерные пленки после старения были прозрачны, без изменения внешнего вида, приятны на ощупь.

Таким образом, пластификация ПВС олигомером ОКГ-0,6 позволяет варьировать деформационные свойства пленок в широких пределах, улучшая при этом показатели паропроницаемости и водостойкости. Известно, что пленки из ПВС используют не только в промышленности, но и в медицине. Предлагаемый пластификатор ОКГ-0,6, полученный из безвредных веществ, может быть также использован для получения пленок, используемых в медицинских целях.

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные: В 2-х т.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 1. 552 с.; Т. 2. 867 с.
2. Пырков Л. М. Химические волокна.— М.: Наука, 1969.— 176 с.
3. Олигомеры на основе *E*-капролактама и глутаминовой кислоты / Г. В. Данилко, Г. П. Данилова, А. В. Инсарова и др.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 12, с. 1290—1293.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 462 с.
5. Соколов Н. Д. Водородная связь.— Успехи физ. наук, 1955, 57, № 2, с. 205—278.
6. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров.— М.: Мир, 1972.— 159 с.
7. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке.— М.: Химия, 1976.— 472 с.
8. Справочник по химии полимеров / Под ред. Ю. С. Липатова.— Киев: Наук. думка, 1971.— 534 с.
9. Исследование ассоциата поливинилового спирт-полиметакриловая кислота / Г. И. Дистлер, Э. Б. Дьяконова, И. Ф. Ефремов и др.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, 8, № 10, с. 1737—1741.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила  
12 апреля 1982 г.

УДК 541.128.13:541.183.12

## СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМОЛ В ПЕРГИДРОЛЕ

Г. П. Шпота, И. А. Тарковская, Э. Б. Грингауз

Концентрированные растворы перекиси водорода не всегда устойчивы, причиной чего в ряду других факторов может служить наличие в них небольших количеств примесей каталитически активных ионов металлов [1, 2]. В технике удаление примесей ионного характера из растворов часто производят фильтрованием через колонны с ионообменными смолами. Однако для очистки концентрированных растворов перекиси водорода ионообменные смолы используют редко, вероятно, из-за того, что эти материалы в столь агрессивной среде могут подвергаться окислительной деструкции. В работах [3—5] было установлено, что каталитическая активность некоторых ионов металлов в реакции разложения перекиси водорода при сорбции их сульфокатионитом КУ-2×8 резко снижается вплоть до мгновенной остановки реакции. В связи с этим можно было полагать, что добавки в раствор пергидроля сравнительно небольших количеств ионообменной смолы предотвратят разложение перекиси. Такой процесс может представить интерес для технологии, если при этом не отделять смолу от раствора, а оставить ее там на весь период его хранения. Последнее обстоятельство особенно важно с точки зрения предотвращения возможного бурного разложения пергидроля с выделением больших количеств кислорода.

Цель настоящей работы — проверить возможность стабилизации добавками ионообменных смол концентрированных растворов перекиси водорода (пергидроля), загрязненных различными количествами каталитически активных ионов металлов (меди, железа, кобальта и др.), а также установить тип ионообменной смолы, наиболее пригодный для этого по стабилизирующему действию и химической устойчивости в данной среде. Для исследования были выбраны следующие смолы: сульфокатиониты КУ-2×8 и КУ-33, фосфорнокислые катиониты КФ-I и КФ-II, а также амфолиты АНКБ-2, АНКБ-50, АНКФ-221. Предварительно все смолы очищали от примесей по методике [6]. Катиониты КУ-2×8, КУ-33, КФ-I и КФ-II попеременно обрабатывали раствором NaOH концентрацией 0,5 моль/л и HCl концентрацией 1,0 моль/л, затем тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Все амфолиты обрабатывали раствором HCl концентрацией 0,5 моль/л и отмывали раствором NaCl до pH 2.

Стабилизирующее действие смол проверяли по следующей методике: вначале ионообменным способом [7] вводили катионы железа в смолу из расчета 0,56 мг на 0,1 г, после этого приготовленные образцы заливали 10 мл пергидроля (массовая доля равна 27—34 %) и выдерживали в нем в течение 10 сут. Выбор указанной концентрации железа обусловлен тем, что в присутствии этого количества железа с помощью перманганатометрического метода можно было проследить за изменением концентрации перекиси водорода в зависимости от времени.

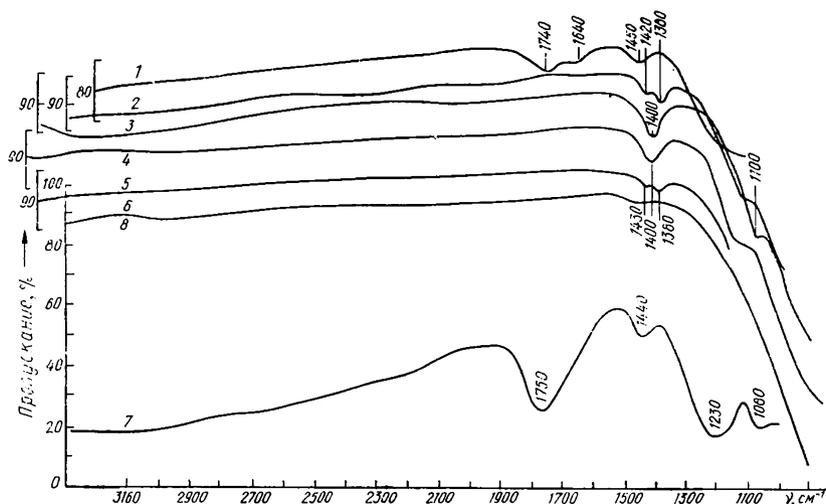
Для определения минимально необходимого количества смолы, которое будет останавливать разложение пергидроля в присутствии каталитически активных ионов, был поставлен ряд опытов с разным содержанием ионов металлов (от 0,06 до 0,6 мг/мл меди, кобальта, железа), которые добавляли в раствор до введения смолы. Исследовали стабилизирующее действие различных количеств сульфосмолы КУ-2×8 — от 3 до 20 мг на 1 л пергидроля. На основании этих опытов и соответствующих расчетов было найдено, что для стабилизации 1 л пергидроля, содержащего  $10^{-2}$  ммоль каталитически активных ионов, необходимо добавлять не менее 5 мг ионообменной смолы.

Для практического применения смолы как стабилизатора пергидроля необходимо было проверить ее химическую устойчивость при длительном нахождении в пергидроле. Опыты проводили следующим образом: к 50 мл раствора  $H_2O_2$  с массовой долей 34 % добавляли 0,1 г смолы и выдерживали четыре месяца. Поскольку химическим анализом весьма трудно установить переход в пергидроль небольших количеств органических примесей, для выяснения вопроса об устойчивости или разрушении ионообменной смолы при длительном контакте с пергидролем был использован метод ИК-спектроскопии. Смолу отделяли от раствора и для снятия ИК-спектров капли раствора перекиси многократно наносили на флюоритовое стекло и постепенно выпаривали. Аналогично подготавливали раствор чистого пергидроля. ИК-спектры определяли на спектрофотометре UR-20 в интервале частот 800—3300  $см^{-1}$ . Путем сравнения спектров чистого пергидроля и растворов пергидроля после контакта со смолой оценивали устойчивость смолы в пергидроле (ее растворимость) [8].

Данные по изучению стабилизирующего действия смол представлены в таблице. Массовая доля исходного раствора  $H_2O_2$  составляла 33,4 %. Исследования показали, что плохо стабилизируют пергидроль смолы КУ-33 и КФ-II. Остальные смолы обладают стабилизирующим действием.

Результаты исследования химической устойчивости смол в пергидроле приведены на рисунке в виде ИК-спектров пергидроля, в котором в течение четырех месяцев находились смолы. Там же для сравнения приведен ИК-спектр чистого пергидроля. Спектр перекиси после контакта со смолой КУ-33 (спектр 1) имеет полосы поглощения в области 1400, 1640—1800  $см^{-1}$ , характерные и для соединений, содержащих серу, фтор и для органических радикалов. Вероятнее всего, что

полоса поглощения в области  $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  относится к  $\text{—C=C—}$  связям бензольного кольца. В спектре перекиси после контакта со смолой КФ-II (спектр 2) проявляются полосы поглощения в области  $1380$  и  $1420\text{ см}^{-1}$ , характерные для органических соединений. Более точная интерпретация затрудняется из-за отсутствия характерных полос поглощения в других областях. В спектре перекиси со смолой КФ-I (спектр 3) обнаружено наличие полосы поглощения в области



ИК-спектры пергидроля, в котором в течение четырех месяцев находились смолы КУ-33 (1), КФ-II (2), КФ-I (3), АНКБ-50 (4), АНКБ-2 (5), АНКФ-221 (6), КУ-2×8 (7), и чистого пергидроля (8).

$1100\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к группе  $\text{—P—O—C}$  арил, что согласуется с тем, что в смоле содержится фосфор. Наличие полосы в области  $1400\text{ см}^{-1}$  характерно для органических соединений. В спектре перекиси со смолой АНКБ-50 (спектр 4) имеется полоса поглощения в области  $1400\text{ см}^{-1}$ , которая относится к полосам колебания функциональных групп, содержащихся в смоле:  $\text{—CH}_2\text{—N—}$  и  $\text{CH}_2\text{—CO—}$ . На спектре перекиси со смолой АНКБ-2 (спектр 5) имеются полосы поглощения в области  $1380\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ , что указывает на присутствие карбоксильных групп  $\text{—COO—}$ . Наиболее устойчивой смолой в пергидроле оказалась смола АНКФ-221, спектр которой (6) полностью совпадает со спектром чистого пергидроля (8). На спектре перекиси со смолой КУ-2×8 (7) пики в области  $1080$  и  $1220\text{ см}^{-1}$  можно отнести к серусодержащим соединениям. Пик при  $1440\text{ см}^{-1}$  может вызываться алкиль-

Изменение концентрации пергидроля в присутствии различных типов смол, содержащих 0,56 мг железа на 0,1 г смолы

Марка смолы	Изменение массовой доли $\text{H}_2\text{O}_2$ в растворе (%) после выдержки			Марка смолы	Изменение массовой доли $\text{H}_2\text{O}_2$ в растворе (%) после выдержки		
	1 сут	2 сут	10 сут		1 сут	2 сут	10 сут
КУ-33	30,60	23,80	—	АНКБ-2	33,32	33,32	32,98
	8,38	28,7	—		0,24	0,24	1,25
КФ-II	32,30	31,80	30,26	АНКФ-221	33,32	33,32	33,32
	3,29	4,79	9,40		0,24	0,24	0,24
КФ-I	33,32	33,32	33,32	КУ-2×8	33,40	33,32	32,70
	0,24	0,24	0,24		0	0,24	2,00
АНКБ-50	33,32	32,98	32,30				
	0,24	1,25	3,29				

ными группами, а также группами, содержащими серу. Полоса поглощения в области  $1750\text{ см}^{-1}$  относится к бензольному кольцу.

Таким образом, все исследованные смолы (за исключением смолы АНКФ-221) в той или иной мере теряют свою химическую устойчивость при длительном контакте с пергидролем. Сопоставляя химическую устойчивость смол с их стабилизирующим действием, можно предполагать, что уменьшение стабилизирующего действия смол с течением времени связано с нарушением их химической устойчивости.

Наиболее перспективной для применения является смола АНКФ-221, которая стабилизирует пергидроль в присутствии каталитически активных ионов металлов и совершенно не растворяется в нем. Эта смола может находиться в пергидроле весь период его хранения. Для стабилизации пергидроля могут быть также использованы смолы КУ-2×8, КФ-1, АНКБ-2, АНКБ-50. Однако в этом случае они должны находиться в пергидроле не более одних-двух суток, после чего извлекаются из него.

1. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода.—М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 572 с.
2. Перекись водорода и перекисные соединения /Под ред. М. Е. Позина.— М.; Л.: Госхимиздат, 1951.— 476 с.
3. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. Сравнительное исследование каталитической активности ионов железа, сорбированных окисленным углем и сульфокатионитом КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода.— Укр. хим. журн., 1974, 40, № 5, с. 698—702.
4. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. О каталитической активности ионов железа (III), сорбированных сульфокатионитом КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 6, с. 584—587.
5. О каталитической активности ионов меди, сорбированных окисленным углем и сульфокатионитом КУ-2, в некоторых окислительно-восстановительных реакциях /Г. П. Шпота, И. А. Тарковская, В. Н. Багмет, Д. Н. Стражеско.— Катализ и катализаторы, 1976, вып. 14, с. 49—53.
6. Ионный обмен и его применение /Под ред. К. В. Чмутова.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 320 с.
7. Гельферих Ф. Иониты.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 490 с.
8. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений /Под ред. А. А. Мальцева.— М.: Мир, 1965.— 216 с.

Киевский  
медицинский институт

Поступила  
22 марта 1982 г.