

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Винокуров Михаил Владимирович

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОР- И  
АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ И ИХ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск 1993

Работа выполнена в Уральском лесотехническом институте  
на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы  
г. Екатеринбурга

Научные руководители: кандидат химических наук,  
доцент И.Н.Липунов  
доктор химических наук,  
профессор П.Е.Тулупов

Официальные оппоненты: Чл.-корр. АЕН РБ, профессор,  
доктор химических наук Ю.И.Сухарев  
кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
В.Ф.Марков

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт  
пластмасс Нижне-Тагильский отдел.

Защита диссертации состоится 9 июня 1993г.  
в "II" час. на заседании специализированного совета  
№053.13.03 при Челябинском техническом университете  
по адресу: 454044, Челябинск, пр. Ленина, 76 в ауд. 244.  
Диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябин-  
ского государственного технического университета.

Наши отзывы, заверенные гербовой печатью, просим выслать  
по адресу: 454044, Челябинск, пр. Ленина, 76,  
ученому секретарю совета В.П.Бескачко.

Автореферат разослан 7 мая 1993г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, к.ф.-м.н., доцент



В.П.Бескачко

Актуальность проблемы. Комплексообразующие синтетические ионообменные смолы, к которым относятся фосфор- и азотфосфорсодержащие иониты, используются в различных областях: гидрометаллургия, медицина, катализ, очистка сточных вод и технологических растворов и т.д.; комплексы на их основе применяются в качестве катализаторов. Эксплуатация комплексообразующих ионитов и их металлокомплексов в химически агрессивных средах, при повышенных температурах сопровождается глубокими структурными изменениями как полимерной матрицы, так и функционального состава самих ионитов, а также состава и строения ионитных комплексов. Поэтому для успешного применения комплексообразующих ионитов и их металлокомплексов в технологических процессах необходимо знать и учитывать возможные изменения основных физико-химических и эксплуатационных характеристик, в том числе термохимической устойчивости и каталитической активности.

К началу наших исследований число работ, посвященных химической и термической устойчивости комплексообразующих ионитов, хотя и было весьма значительным, однако они не носили систематического характера, чаще всего отражали изменения на качественном уровне, а применение для этих целей физических методов носило случайный характер.

Систематическое изучение процессов, происходящих при нагревании фосфор- и азотфосфорсодержащих ионитов и их металлокомплексов в растворах щелочей,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и на воздухе, с применением современных физических методов исследования и выявление факторов, определяющих их скорость и направленность, открывают широкие возможности для разработки научно-обоснованных методов синтеза, модификации ионитов и их металлокомплексов и определения условий их эксплуатации в реальных технологических процессах.

В связи с этим исследование термохимической устойчивости фосфор- и азотфосфорсодержащих ионитов является в настоящее время актуальным.

Цель настоящей работы – изучение превращения фосфор- и азотфосфорсодержащих ионитов и их металлокомплексов при нагревании в растворах щелочей, окислителей и на воздухе.

Научная новизна работы заключается в том, что исследованы механизм и кинетика процесса омыления хлорсодержащих групп в фосфорноксиольных катионитах, установлена активная роль противоиона как нуклеофильного агента в реакции замещения.

Установлены процессы дегидратации, дефосфорилирования, превращения функциональных групп и окисления и соответствующие им температурные интервалы при нагревании фосфорсодержащих ионитов на воздухе; также изучено влияние температуры нагревания на концентрацию и кинетику образования и гибели парамагнитных центров. Установлены процессы разрушения фосфорсодержащих ионитов в растворах. Получены количественные данные по влиянию степени сшивки на скорость деструктивных процессов в ионитах в растворах  $H_2O_2$ .

Установлены изменения состава ионитных комплексов меди(II) при нагревании на воздухе и в растворах  $H_2O_2$ : превращения азотсодержащих комплексов в кислородсодержащие комплексы меди(II) с фосфоновыми группами – на воздухе и с карбоксильными группами в растворах  $H_2O_2$ . Идентифицирована часть промежуточных продуктов превращения. Установлена корреляция изменения состава ионитных комплексов и их катализической активности в реакциях разложения  $H_2O_2$  и окисления алкилароматических соединений.

Практическая значимость работы состоит в следующем: получены количественные данные по влиянию различных факторов (количества дивинилбензола, наличия макропор, типа ионогенных групп, концентрации раствора) на процессы превращения ионитов и их металлокомплексов в растворах щелочей, окислителей и на воздухе при повышенной температуре, позволившие установить новые сведения о термохимической устойчивости ионитов и их металлокомплексов.

На этой основе предложены режимы освобождения ионитов от немыленых хлорсодержащих групп и олигомеров, проведены стендовые испытания в Нижне-Тагильском филиале НИИМ. Разработанная технология очистки ионитов от олигомеров с использованием разбавленных растворов  $H_2O_2$  внедрена на заводе комплектных металлоконструкций (г.Первоуральск) и электровакуумном заводе (г.Нальчик).

Проведено перепроектирование линии очистки хромовых электролитов от соединений меди и железа с использованием катионитов. Предложены оптимальные условия эксплуатации ионообменников в окислительных средах.

Предложен метод модификации катализаторов – ионитных металлокомплексов – за счет термообработки на воздухе и в растворах окислителей.

Основные выводы и рекомендации диссертации подтверждены на действующих предприятиях.

Апробация работы : Основные результаты работы докладывались и обсуждались на УІ и УІІ Всесоюзных конференциях "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии" (г.Воронеж, 1986, 1991), на Всесоюзном совещании "Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов" (г.Черкассы, 1986), на ІІІ и ІV Всесоюзных совещаниях "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1986, 1988), на ІV Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (г.Ростов-на-Дону, 1987), на ХІІ и ХІІІ Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (г.Красноярск, 1987, Минск, 1990), на Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве" (г.Казань, 1988), на ІІІ Всесоюзном совещании по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов (г.Челябинск, 1988), на Региональной научно-технической конференции "Азотсодержащие полиэлектролиты" (г. Свердловск, 1989), на ІІ Всесоюзной конференции "Пути повышения эффективности использования вторичных ресурсов" (г.Кишинев, 1989), на І Всесоюзной конференции по ионной хроматографии (г.Москва, 1990), на XII Всесоюзном совещании по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений (Ростов-на-Дону, 1989).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 печатных работы. Итоги работы отражены в отчетах об основных итогах работы секции "Ионообменная технология" по координационному плану АН СССР по проблеме "Хроматография и электроборез" за 1987-1989гг.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, включающих литературный обзор, методическую часть и обсуждение экспериментальных результатов, выводов и приложения, содержит - стр. 144, рисунка 52 и 35 таблиц. Библиография включает 122 работы советских и зарубежных авторов. Объем работы составляет 230 машинописных страниц. На запиту выносятся следующие положения :

1. Новые сведения о превращениях ионитов и их металлокомплексов при нагревании на воздухе, в растворах щелочей и окислителей.

2. Рекомендации по методам очистки ионитов от связанного хлора и олигомерных продуктов и условиям эксплуатации полученных сорбентов и их металлокомплексов в растворах окислителей и на воздухе при повышенной температуре.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### I. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены области применения ионитов, требующие их повышенной чистоты, химические превращения ионитов в процессе эксплуатации и методы доочистки от остаточно-го хлора и олигомеров. Проанализированы условия использования ионообменников в агрессивных средах, изменение ионитов в данных условиях, изменение эксплуатационных свойств ионитов в процессе работы. Обобщены условия применения ионитных комплексов переходных металлов в качестве катализаторов процессов окисления и изменение ионитных комплексов под действием повышенных температур и окислителей.

### 2. Объекты исследования и методика анализа

Основная часть исследований выполнена с использованием фосфорнокислых катионитов (гелевых на основе стирола с дивинилбензолом (ДВБ) типа КРФ и макропористых ЮФ-20т-60 и ЮП-12т-100, синтезированных на основе хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ) и макропористых амфолитов (типа НА-1, НА-22, содержащих этилендиаминовые и фосфоновые группы).

Подготовку смол к работе (кондиционирование, перевод в солевые и смешанные формы) и определение физико-химических свойств (обменной емкости, коэффициента влагоемкости, пористости выполняли по известным методикам, описанным в монографии Полянского Н.Г., Горбунова Г.В., Полянской Н.Л. Методы исследования ионитов.-М.Химия. 1976. - 208с.

Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в ионитах и состав ионитных комплексов меди(II) определяли методами ЭПР и ИКС.

При изучении термохимической устойчивости в пробирки из стекла "пирекс" помещали точные навески сухой или отцентрифужированной набухшей смолы (0,5-1,0г), заливали водой или растворами  $H_2O_2$  и нагревали заданное время в водяном термостате. При исследовании термохимической устойчивости катионитов на воздухе их нагревали в воздушном термостате или с динамическим повышением температуры на дериватографе  $Q - 1500 D$ .

У термообработанных ионитов определяли массу после опыта в набухшем и сухом состоянии, величину обменной емкости и влагоемкости, в отдельных случаях пористость, концентрацию ПМЦ. Равновесный раствор анализировали на содержание продуктов деструкции.

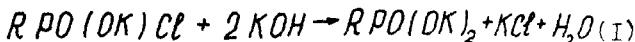
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Удаление остаточного хлора из ионитов.

К началу исследований было известно, что при нагревании фосфорнокислых катионитов в воде происходит уменьшение содержания хлора в катионите и накопление в растворе соляной кислоты.

При нагревании катионитов в 1,5 М растворе щелочи при температуре 98°C в течение 20 часов не происходит дефосфорилирования ионитов, но наблюдается увеличение обменной емкости и уменьшение содержания хлора в ионообменниках в пределах 0,2 – 0,5 ммоль/г. Для ионитов КРФ-2п, КРФ-4п и КРФ-16п разность между увеличением обменной емкости и уменьшением хлора не превышает 5,0%.

Эквивалентность количества выделившегося хлора и увеличения обменной емкости для катионитов типа КРФ свидетельствует о том, что в ионите присутствуют неомыленные хлорфосфоновые группы, которые в щелочной среде гидролизуются по реакции:



Для ионитов КРФ и КР-7 наблюдается дисбаланс между обменной емкостью и количеством выделившегося хлора, который составляет 53 и 64% соответственно, что обусловлено омылением хлорметильных групп ( $-CH_2Cl$ ) в катионите КРФ и хлорэтиловых групп ( $-POCH_2CH_2Cl$ ) в катионите КР-7.

Исследована кинетика изменения содержания хлора в катионитах при обработке 1,0 М раствором KOH. Обработка экспериментальных данных интегральным методом показала, что гидролиз остаточного хлора в катионитах КРФ происходит в соответствии с формальным кинетическим уравнением первого порядка относительно содержания хлора в ионите:

$$-dq/dt = kq \quad (3)$$

При начальных условиях  $t=0$ ,  $q=q_0$  уравнение (3) имеет решение

$$q = q_0 \exp(-kt), \quad (4)$$

где  $k$  - суммарная кажущаяся константа скорости реакций (1) и (2);  $q_0$  и  $q$  - содержание хлора в соотношении к хлорфосфоновых и хлорфосбиноных групп до и в процессе омыления.

Величина кажущейся константы скорости реакций (1) и (2) уменьшается с ростом степени сшивки, что связано с изменением концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ускоряющих процесс омыления связей Р-СI в фазе ионита.

Установлено, что зависимость мольной концентрации необменно-поглощенного электролита ( $\bar{m}$ , моль КОН/кг воды в фазе ионита) от молярной концентрации внешнего раствора ( $m$ ) определяется уравнением Доннана, которое для I:I электролитов записывается в виде:

$$\bar{m}(\bar{m} + \bar{M}) = \beta^2 m^2, \quad (5)$$

где  $\bar{M}$  - молярная концентрация функциональных групп в фазе ионита, моль/кг воды в фазе ионита;

$\beta$  - отношение коэффициентов активности электролита в растворе ( $\gamma^\pm$ ) и в фазе смолы ( $\bar{\gamma}^\pm$ ).

Обработка данных в координатах уравнения (5) показала, что для всех исследуемых катионитов до 9,0 М растворов КОН удовлетворительно выполняется уравнение Доннана (рис. I).

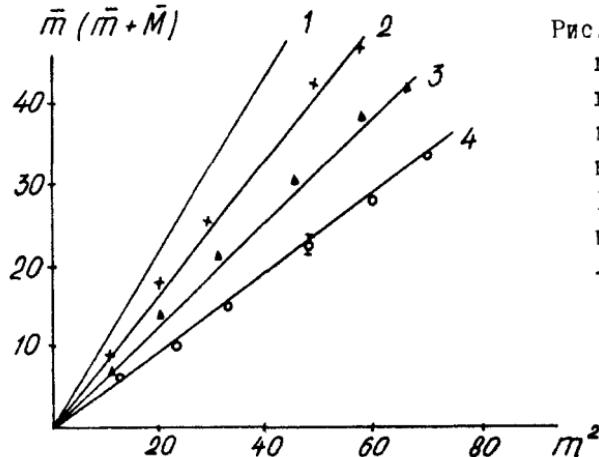


Рис. I. Необменная сорбция КОН катионитами в  $\text{K}^+$ -форме в координатах полного уравнения Доннана:  
1-по расчетным данным; 2-КФ-2п; 3-КФ-6п; 4-КФ-16п.

Значение величины  $k$  процесса омыления хлорсодержащих групп и необменное поглощение щелочи для фосфорнокислых катионитов сопоставлено в таблице I.

Таблица I.

Влияние концентрации щелочи в фазе ионита ( $\bar{m}$ ) на величину константы скорости реакции омыления Р-СР связей в фосфорнокислотных катионитах.  $M = 1$ , моль/кг воды.

Марка катионита	Моляльность, ммоль/кг сорбированной воды		Константа скорости реакции $k$ , час <sup>-1</sup>
	сорбированного раствора KOH ( $\bar{m}$ )	ионогенных групп ( $\bar{M}$ )	
КРФ-2п	0,81	1,2	$0,22 \pm 0,02$
КРФ-4п	0,74	1,6	$0,13 \pm 0,015$
КРФ-6п	6,61	1,85	$0,10 \pm 0,01$
КРФ-10п	0,57	2,15	$0,07 \pm 0,008$
КРФ-16п	0,42	2,15	$0,05 \pm 0,008$
КРФ-20т-60	0,95	-	$0,05 \pm 0,008$
КФП-12т-100	0,87	-	$0,16 \pm 0,11$

Снижение величины константы скорости реакции омыления хлорфосфоновых групп с увеличением степенишивки матрицы в ионите может быть следствием уменьшения концентрации сорбированного раствора щелочи.

Наличие в катионите макропор (КРФ-20т-60) не приводит к увеличению скорости реакции омыления, т.к. избыточная щелочь не проникает внутрь ионита, а содержится в порах и трещинах.

Кинетика процесса омыления хлора в катионите КФ-7 не описывается уравнением (4). Полное замещение хлора в ионите КФ-7, содержащем эфирные группы, склонные к гидролизу, осуществляется быстрее, чем для стиролдивинилбензольных ионитов.

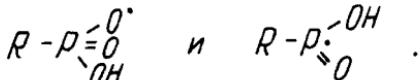
В процессе щелочного омыления остаточного хлора происходит дополнительная очистка ионитов от олигомерных продуктов полимеризации. Максимальное количество выделившихся олигомеров наблюдается при  $C_{KOH} = 1,0$  моль/г. При повышении концентрации щелочного раствора эффективность очистки снижается. Предложенный режим дополнительной обработки фосфорнокислых ионитов раствором щелочи обеспечивает полное удаление остаточного хлора и доочистку полимерной матрицы ионита от олигомерных фосфоновых кислот. Метод отработан для различных ионитов на стендовой установке в НИИПМ.

### 3.2. Термохимическая устойчивость ионитов на воздухе

Влияние различных факторов на термостойкость фосфорно-кислых и аминофосфорнокислых катионитов на воздухе в интервале температур 25 – 500°C исследовано методом термического анализа с динамическим повышением температуры, дополненным результатами химического анализа, ртутной порометрии, электронного парамагнитного резонанса и ИК-спектроскопии.

Методом термического анализа установлено наличие двух максимумов потери массы в интервалах температур 25 — 200 и 330–450°C для стиролдивинилбензольных катионитов. Для катионита КФ-7 наблюдается три максимума потерь массы в интервале температур 25 – 200°C, 200–320 и 350–450°C.

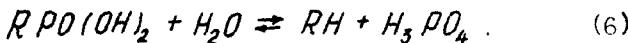
В интервале 25 – 200°C с максимумом при 100°C основным процессом является удаление связанной воды, сопровождающееся изменением сигнала ЭПР и концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). При повышении температуры до 75°C увеличение концентрации ПМЦ в катионите до некоторого равновесного значения, соответствующего данной температуре, приводит к усилению диполь-дипольных и обменных взаимодействий, что сопровождается исчезновением разрешенности ЭПР-спектра. Таким образом, ПМЦ, образовавшиеся в ионите при температуре до 120°C, обусловлены не деструкцией полимерной матрицы и связи С-Р, а скорее, как в случае сульфокатионитов, образованием радикалов типа



Для катионитов КФ и КФП после нагревания на воздухе при температурах 180–200°C происходит уменьшение коэффициента влагоемкости, в отсутствие процессов деструкции это связано с изменением их общей пористости – увеличением доли пор с радиусом  $\sim 8$  нм, уменьшением доли пор с радиусом 30–90 нм. Данная тенденция характерна как для катионитов, так и для сополимеров, на основе которых синтезированы последние. Для катионитов увеличение температуры нагревания приводит к постоянному росту более тонких пор.

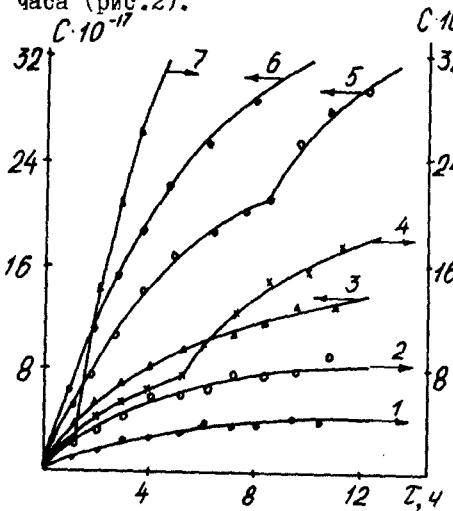
При нагревании фосфорнокислых катионитов на воздухе в интервале температур 210–230°C установлено, что продуктом превращения фосфоновых групп является только  $H_3PO_4$ .

Потери массы и уменьшение обменной емкости, рассчитанные по количеству образовавшейся  $H_3PO_4$ , совпадают с экспериментально определенными, т.е. протекает обычное электрофильтральное за- мещение фосфоновых групп:



С ростом длительности нагревания обычно наблюдается замедление скорости выделения  $H_3PO_4$ , что свидетельствует в пользу обратимости реакции (6). Повышение температуры до  $230^{\circ}C$  приводит к полному изменению пористой структуры макропористых катионитов КРФ и КФП – резкому увеличению доли пор с  $r \leq 9\text{ нм}$  и практическому полному исчезновению пор с  $r \sim 30-90\text{ нм}$ . Кроме того повышение температуры до  $200-230^{\circ}C$  сопровождается возникновением новых типов ПМЦ, обусловленных, вероятно, разрывом связи С – Р и локализацией неспаренного электрона на атоме фосфора, углерода и кислорода.

Кинетика образования ПМЦ в матрице катионитов КРФ, КФП и КФ-7 при температурах  $210-230^{\circ}C$  имеет ряд особенностей, определяемых температурой опыта и типом катионита. Характерно, что при всех температурах в течение первых часов нагревания происходит резкое увеличение концентрации ПМЦ. Причем для ионитов КРФ скачок концентраций происходит в течение 3-4 часов, для катионитов КФ-7 и КФП-12t-100 в течение одного часа (рис.2).



32 Рис.2. Кинетика накопления ПМЦ при нагревании на воздухе в течение 12 часов  $H^+$ -формы катионитов КФП-12t-100 (1,5,7), КФ-7 (2,4), КРФ-20t-60 (3,6). Температура,  $^{\circ}C$ : 210 (1,2,3), 230 (4,5,6) и 250 (7). Точки—эксперимент; кривая—расчет по уравнению (8).

Кинетическая кривая для катионитов КФ и КФ-7 имеет вид, характерный для обратимых реакций, и может быть разбита на два участка. Для катионитов КФ, имеющих более прочную связь С-Р, второго участка не наблюдается (связь Аг - Р прочнее, чем  $Alk - P$ ). Кинетические уравнения образования и рекомбинации ПМЦ в фазе катионита для каждого участка кинетической кривой записываются в дифференциальной форме:

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{dc}{dt} = k_1 (E_0 - c) - k_2 c, \quad (7)$$

где  $N$  — число ПМЦ в образце объемом  $V$ ;  $E_0$  — концентрация ионогенных групп;  $c$  — концентрация ПМЦ, ПМЦ/г;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости образования и гибели ПМЦ. При граничных условиях  $t = t_0$ ,  $c = c_0$ ;  $t = \infty$ ,  $c = c_p$  уравнение (7) имеет вид:

$$c = c_p - (c_p - c_0) \exp(k_1 + k_2)(t - t_0), \quad (8)$$

где  $t_0$  — начало рассчитываемого участка кинетической кривой;  $c_p$  — равновесная концентрация ПМЦ на рассчитываемом участке. Подбирая значения  $c_0$  и  $c_p$  и используя уравнение (8), определяли значения  $k_1$  и  $k_2$  (табл. 2).

Таблица 2.

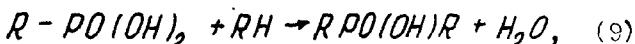
Кинетические параметры процесса образования и гибели ПМЦ в катионитах КФ, КФ и КФ-7

Тип ионита	Условия нагревания ионита на воздухе		Концентрация ПМЦ, ПМЦ/г ионита		Константа скорости реакции $k$ , час <sup>-1</sup>	
	Тем-ра, °С	Время, час	$c_0$ , $10^{-18}$	$c_p$ , $10^{-18}$	образования ПМЦ, $k_1 \cdot 10^3$	гибели ПМЦ, $k_2$
КФ-20т-	210	I - I2	0,42	0,76	$0,19 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$
	-60	230	4 - I2	2,2	$0,27 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$
КФ-12т-	210	I - I2	1,0	1,96	$0,16 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$
	-100	230	I - 7	1,0	$0,24 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$
КФ-7		7-I2	2,0	4,7	$0,329 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$
	210	I - 4	0,4	8,5	$0,75 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$
		5 - I2	5,0	27,0	$1,1 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,01$
	230	I - 4	6,0	40,0	$5,2 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
		5 - I2	33,4	II8	$6,2 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$

Сопоставление полученных значений скорости показывает, что для стиролдивинилбензольных ионитов (КРФ), не содержащих метиленового мостика между ионогенной группой и полимерной матрицей, с ростом температуры происходит увеличение константы скорости образования и уменьшение константы скорости рекомбинации ПМЦ, т.е. увеличивается количество стабильных радикалов. Повышение температуры до 250°C приводит к резкому увеличению концентрации ПМЦ; такая кинетическая кривая образования и гибели ПМЦ (рис.2) характерна для процесса пепного вырожденного окисления, происходящего в автоускоренном кинетическом режиме. В пользу данного механизма свидетельствует образование карбоксильных групп в ионите и тот факт, что при 250°C концентрация ПМЦ в ионите при нагревании без доступа кислорода в 20 раз меньше, чем в присутствии кислорода воздуха.

При температурах 300–450°C происходит интенсивное разрушение ионогенных групп и полимерной матрицы ионитов, при 330–380°C наблюдается изменение скорости термораспада стиролдивинилбензольных катионитов.

Сопоставление общего содержания фосфора и фосфоновых групп в ионите КРФ-20т-60 показывает, что после 250°C наблюдается накопление неактивного фосфора (рис.3) по реакции:



сопровождающееся равномерным уменьшением массы ионообменника.

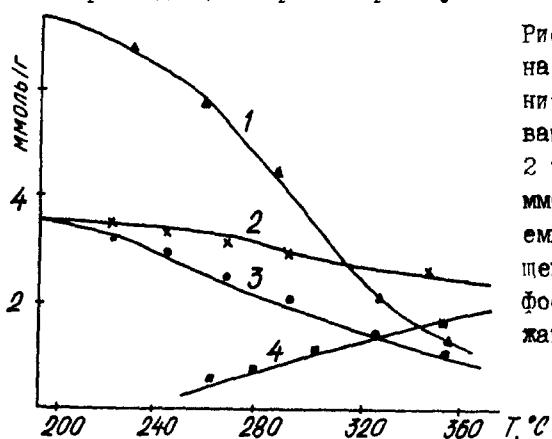
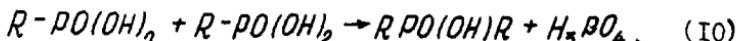


Рис.3. Влияние температуры на изменение свойств катионита КРФ-20т-60 при нагревании на воздухе в течение 2 часов. Обозначения, ммоль/г: 1-полная обменная емкость, 2-содержание общего фосфора, 3-содержание фосфоновых групп, 4-содержание неактивного фосфора.

При температурах от 330<sup>0</sup>С до 390–400<sup>0</sup>С у всех образцов стиролдивинилбензольных ионитов наблюдается быстрая стадия потери массы, обусловленная, наряду с реакцией (9), конденсацией фосфоновых групп по реакции :



сопровождающейся увеличением скорости образования неактивного фосфора (рис.3).

На втором эффекте потери массы проявляется влияние степени сшивки матрицы на превращение групп: для слабосшитых гелевых ионитов второй термический эффект, связанный с потерей массы, начинается при меньшей температуре; в макропористых ионитах реакции (9),(10) протекают значительно быстрее, чем в гелевых.

При температурах выше 400<sup>0</sup>С третий максимум на кривой ДТГ соответствует процессам превращения полимерной матрицы с выделением газообразных продуктов.

Для ионитов стиролдивинилбензольного типа (КРФ, КФП), независимо от степени сшивки и наличия макропор, процессы превращения ионогенных групп и деструкции полимерной матрицы не разделяются и протекают в температурном интервале 330–450<sup>0</sup>С. Для ионита КФ-7 процессам превращения ионогенных групп соответствует эффект потери массы в области 200–320<sup>0</sup>С, а деструкции полимерной матрицы–эффект потери массы в области 350–450<sup>0</sup>С.

### 3.3. Устойчивость ионитов в окислительных средах

Исследована термическая устойчивость катионитов и их металлокомплексов в растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Установлено, что изменение свойств ионитов в растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> определяется воздействием окислителя, который равномерно распределяется между фазой ионита и внешним раствором. Кинетические исследования позволили установить, что на первом участке кинетической кривой (рис.4) происходит увеличение массы гидратированного ионообменника, связанное с разрушением сшивок, о чём свидетельствует увеличение эквивалентного коэффициента влагоемкости; процессы дефосфорилирования и растворения ионита не являются определяющими.

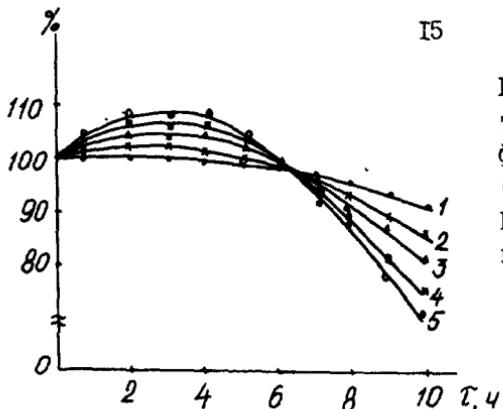


Рис.4. Изменение массы гидратированных катионитов в  $H^+$ -форме КРФ-20т-60(1), КРФ-16П(2), КРФ-10п(3), КРФ-6п(4), КРФ-2п(5) после нагревания в растворах  $H_2O_2$  при  $80^\circ C$ .

Разрушение поперечных сшивок подтверждено результатами термического анализа катионитов. В области проявления второго максимума потери массы, обусловленного деструкцией матрицы, наблюдается смещение эффекта в сторону меньших температур и увеличение скорости потери массы для катионитов, обработанных  $H_2O_2$ . На первом участке кинетической кривой ( $t$  до 10 час) степень дефосфорилирования для ионитов КРФ-2п и КРФ-16п после нагревания в  $H_2O_2$  составляет 10,5 и 2,3%. Для слабосшитых ионитов характерна большая скорость выделения олигомеров по сравнению с сильносшитыми, поскольку для образования водорасторимых продуктов требуется меньшее число разрывов связей С-С.

По мере уменьшения эффективной степени сшивки  $< 0,3\%$  увеличивается скорость образования олигомерных продуктов до полного растворения ионитов КРФ-2п, КРФ-4п и КРФ-6п в течение 24, 52 и 55 часов (рис.5). Уменьшение содержания фосфора в смоле за счет реакций дефосфорилирования и выделения олигомеров составляет 18 и 35, 43 и 81, 79 и 60% соответственно. С увеличением степени сшивки матрицы скорооть образования  $H_3PO_4$  увеличивается, а олигомерных фосфоновых кислот уменьшается. После полного растворения ионита процесс окислительной деструкции продолжается в жидкой фазе — разложение олигомеров фосфоновых кислот до  $H_3PO_4$ .

Для второго участка кинетической кривой (время нагрева больше 10 часов) характерно интенсивное уменьшение массы ионообменника в сухом и набухшем состоянии после уменьшения реальной степени сшивки до 0,3%. Разрушение сшивок на линейных концах макромолекулы сопровождается отщеплением фрагментов

полимерной матрицы в виде олигомерных фосфоновых кислот и накоплением в контактирующем растворе  $H_3PO_4$ :

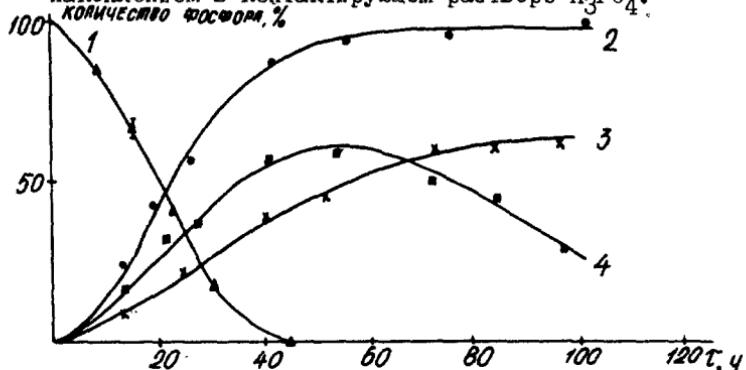


Рис.5. Влияние нагревания в течение 140 часов при  $80^{\circ}C$  в 4М  $H_2O_2$  на содержание фосфора в  $H^+$ -форме катионита КРФ-2п(1) и выделение продуктов превращения в водный раствор (2) :  $H_3PO_4$  (3), олигомеры фосфоновых кислот (4).

При обработке катионитов растворами  $H_2O_2$  происходит образование новых кислородсодержащих групп, при этом на первом участке кинетической кривой происходит увеличение массы сухого ионита.

При концентрации контактирующего раствора  $H_2O_2$  до 0,1 моль/л образуются в основном карбонильные и фенольные группы в количестве ~ 1,0 ммоль/г, с увеличением концентрации  $H_2O_2$  происходит преимущественное образование карбоксильных групп, идентифицированных по результатам химического анализа и методом ИКС.

Скорость процесса накопления карбоксильных групп не зависит от степени ошибки ионита и наличия макропор, но возрастает с ростом концентрации  $H_2O_2$ .

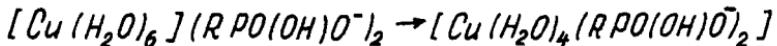
На стендовой установке завода металлоконструкций (г.Первоуральск) была проведена очистка катионитов КРФ-12т-100 и КУ-23, содержащих 0,34 и 1,5 ммоль олигомерных кислот/г, условия обработки ионитов растворами  $H_2O_2$  были определены на основе данных исследований. Попытки удалить из ионита олигомерные продукты путем кислотно-щелочной обработки не привели к желаемому результату.

За основу метода очистки катионита от олигомерных продуктов при их содержании от 0,5 до 1,5 ммоль/г нами была принята последовательная обработка катионита раствором  $H_2O_2$  с целью разрушения олигомерных продуктов и растворами щелочи и хлористого натрия с добавлением ПАВ-ОП-7 с целью вымывания короткоцепочных олигомеров. Использование данного метода очистки ионита от олигомерных продуктов позволяет увеличить эффективность очистки с 25 до 90% по сравнению с традиционной кислотно-щелочной обработкой.

### 3.4. Изменение состава и катализитической активности ионитных комплексов при нагревании на воздухе и в перекисных средах.

Введение ионов меди(II) в фосфор-и азотфосфорсодержащие иониты сопровождается образованием комплексов. В качестве прямого доказательства образования комплексов, определения их состава и его изменения при нагревании на воздухе и в перекисных средах использован метод ЭПР (табл.3). В фазе ионитов ПА-1 и ПА-22 формируется диаминный комплекс меди(II) (тип А) состава  $Cu/2N\ 40/$ , для катионитов характерно формирование аквакомплекса меди(II) (тип В), причем фосфоновые группы, вероятно, выступают в качестве внешнесферных лигандов  $[Cu(H_2O)_6](RPO_3H)_2$ .

При повышении температуры до  $125^{\circ}C$  на воздухе происходит изменение параметров ЭПР-спектров комплекса меди(II) в фосфор-кислотных катионитах (табл.3). Увеличение  $g_{\parallel}$ -фактора и уменьшение  $A_{\parallel}$  можно объяснить усилением аксиальной связи в медном комплексе. Процесс можно представить следующей схемой:



Нагревание комплекса меди(II) на основе азотфосфорсодержащих амболитов ПА-1 и ПА-22 приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР-спектра диаминного комплекса А и сопровождается образованием комплекса Д состава  $Cu/1N\ 50/$ , содержащего один атом азота, с последующим превращением в комплекс И с чисто кислородным окружением ионов меди(II) (комплекс меди(II) с фосфоновыми группами). Инактивация азота объясняется окислением аминогрупп до амидогрупп. В составе продуктов деструкции обнаружены олигомеры, содержащие этилендиаминовые и амидогруппы, сбразующие комплексы А и Д. При нагревании на воздухе комплекса меди(II) в катионитах и амболите ПА-1 наряду

Таблица 3.

Влияние температуры на параметры спектров ЭМР комплексов меди(II) в ионитах ПА-1 и ПА-22 и водорастворимых продуктах их деструкции после нагревания на воздухе и в растворе  $H_2O_2$

Образец	Среда	Условия нагревания		А		В		Д		З		Г		И	
		$T, ^\circ C$	$t, ч$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$	$g_{II} \pm 0,003$	$A_{II} \pm 5 \cdot 10^{-4} T_{II}$
ПА-1	Воздух	-	-	2,284	I48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПА-1	Воздух	180	1,5	2,284	I48	-	-	2,334	I38	2,272	I67	-	-	-	-
ПА-1	Воздух	200	1,5	2,284	I48	-	-	2,334	I38	2,272	I67	-	-	-	-
ПА-1	Воздух	200	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,425	I00
РПД		200	4,0	2,289	I63	-	-	2,335	I50	-	-	-	-	2,421	II8
ПА-1	$H_2O-H_2O_2$	80	4,0	2,284	I48							2,369	I28		
РПД		80	4,0			2,417	I2I	2,332	I5I			2,367	I39		
КФП						2,413	I12	-	-	-	-	-	-	-	-
КФП		200	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,426	I05
АНКФ				-	-	-	-	2,340	I38	-	-	-	-	-	-
КБ-4				-	-	-	-	-	-	-	-	2,367	I3I	-	-
Состав координационной сферы:		2N40		60		1N50		2N20		60		60		60	

Примечание: В образовании комплексов В, Г, И помимо молекул воды (комплекс В) принимают участие фосфоновые группы (комплекс И) и карбоксильные группы (комплекс Г).

Помимо комплексов А - И в составе водорастворимых продуктов деструкции ионита ПА-1 после нагревания в  $H_2O_2$  формируется комплекс Е с параметрами  $g_{II} = 2,295$ ;  $A_{II} = 163 \cdot 10^{-4} T_{II}$ .

РПД - растворимые продукты деструкции ионита ПА-1.

с ростом интенсивности сигнала кислородного комплекса В наблюдается сигнал ЭПР в виде широкой магнитной линии с  $g_{\text{eff}}=2,18$ , что объясняется обменным взаимодействием близкорасположенных кислородных комплексов меди(II).

Окисление ионитного комплекса меди(II) в ПА-1 растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде, этаноле, ацетоне, ДМФА приводит к формированию диацетатного комплекса Г (табл.3). Параметры ЭПР-спектров комплекса Г близки к параметрам полимерного комплекса меди(II) в карбоксильных катионитах (табл.3), т.е. в ионите образуются карбоксильные группы.

Для ионитного комплекса меди(II) в ПА-22 наряду с комплексом Г формируется комплекс Е, состав которого идентифицирован с помощью аминокарбоксильных катионитов. В состав комплекса Е входит один атом азота и две карбоксильные группы  $\text{Cu}^{II}\text{N}2\text{COO}^-$  (табл.3). В водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  наряду с комплексами Г и Е образуется комплекс Д. В состав аминофосфонового комплекса Д:  $\text{Cu}^{II}\text{N}5\text{O}$ , характерного для амболита АНКФ-80, входят фосфоновая и соединения с ней через метиленовую группу аминогруппа.

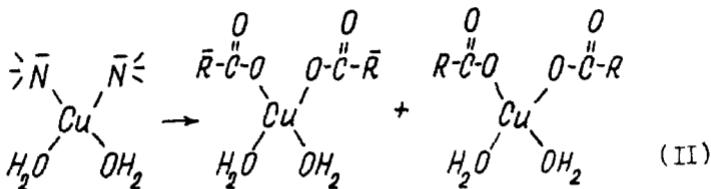
Изменение состава ионитных комплексов меди(II) на основе фосфор- и азотфосфорсодержащих ионитов исследовано в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  в различных растворителях, используемых в катализе (ДМСО, ДМФА, этанол, ацетон). Окислительные процессы в полимерной матрице ионита сопровождаются изменением состава ионитного комплекса меди(II).

Состав комплекса меди(II), образующегося в  $\text{H}_2\text{O}_2$ , не зависит от степени разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а определяется составом среды окислителя и составом исходного комплекса.

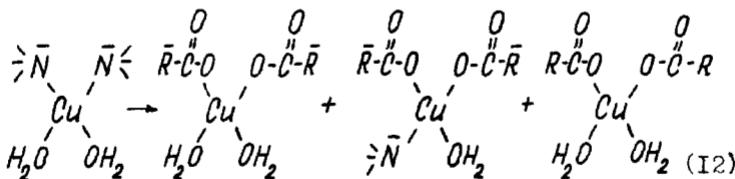
Окисление комплекса меди(II) в катионитах в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  не приводит к изменению параметров спин-гамильтонiana комплекса В. В контактирующем растворе обнаружены комплексы меди(II) с фосфоновыми группами.

Превращение комплексов меди(II) на основе ионитов ПА-1 и П-22 в окислительных средах можно представить в следующем виде:

для ПА-1 :



для ПА-22 :



$\bar{\text{R}}$  – полимерная матрица,  $\text{R}$  – растворимый олигомер.

Регулярное образование аминокарбонового комплекса меди(II) в ПА-22 можно объяснить наличием спиртовой группы  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , легко окисляемой до карбоксильной.

В переключенных растворах ДМФА, этанола, ацетона образуются карбоновый и аминодикарбоновый комплексы типа Г и Е.

В растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  – ЛМСО изменение состава комплекса в ПА-1 и ПА-22 не происходит.

Окислительные процессы в матрице ионита подтверждены методом ИКС.

В процессе окисления происходит переход в раствор продуктов деструкции, образующих комплексы с  $\text{Cu}^{2+}$ . Информацию о составе продуктов деструкции дали исследования растворов методом ЭПР. Путем изменения кислотности растворов – продуктов деструкции – были выявлены все формирующиеся комплексы В, Д и Е : фосфоновый, аминофосфоновый и аминокарбоновый. В составе продуктов деструкции отсутствуют неокисленные фрагменты полимерной матрицы ионитов, образование диаминный комплекс А, характерный для исходных ионитов ПА-1 и ПА-22.

Введение  $\text{Si}(\text{II})$  в ионит ускоряет процесс разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и окислительной деструкции ионообменника. Установлена взаимосвязь состава и строения ионитных комплексов меди(II) и их катализической активности в реакциях разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и окисления алкиларomaticеских соединений.

Кинетика суммарного разложения  $H_2O_2$  во всех случаях описывается формальным кинетическим уравнением реакции первого порядка

$$W = k \cdot C_0, \quad (13)$$

где  $W$  - скорость разложения  $H_2O_2$ ;  $k$  - константа скорости разложения  $H_2O_2$ ;  $C$  - концентрация  $H_2O_2$ .

Сопоставление полученных данных по катализитической активности исследованных образцов показывает, что величина константы скорости реакции разложения  $H_2O_2$  увеличивается при переходе от аквакомплекса меди(II) (для катионитов КРФ-6п и КРФ-10п) к диаминному (ПА-1 и ПА-22) и тетрааминному (ПА-8, АН-22I) комплексу. Для ионитных комплексов в ПА-1 и ПА-22, содержащих 0,2 ммоль меди(II)/г, константа скорости разложения  $H_2O_2$  составляет 6,3 и 8,3  $s^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно.

После нагревания на воздухе азотсодержащего комплекса меди(II) на основе ионита ПА-22 происходит снижение катализитической активности комплекса за счет его превращения в комплекс с кислородным окружением меди(II). Нагревание комплекса меди(II) в ПА-22 в перекисных средах приводит к образованию карбоновых и аминокарбоновых комплексов. Катализитическая активность образовавшихся комплексов выше, чем исходных диаминных. Так, для комплекса меди(II) в ПА-22 ( $[Си^{2+}] = 0,06$  ммоль/г) после обработки раствором  $H_2O_2$  в ДМФА, этаноле, ацетоне, воде величина  $k$  увеличилась с 17,6 до 51-55  $\text{моль}^{-1} \cdot s^{-1}$ . Полученные данные катализитической активности комплексов согласуются с изменением их состава.

Установлено, что ионитные комплексы меди(II) в ПА-1, ПА-22 можно применять в качестве катализаторов процесса окисления 2,3,6-trimetilfenола в 2,3,5-trimetil-1,4-бензохинон. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора комплекса меди(II) на основе амфолита ПА-22 в растворе ДМФА.

#### В И В О Д И

I. Основной причиной удаления хлора в составе хлорметильных, хлорфосфоновых, дихлорэтильных групп является гидролитическое замещение хлора, катализируемое ионами  $H_3O^+$  в фазе ионитов. Проведены стендовые испытания получения фосфорнокислых катионитов типа КРФ, КРП и КФ-7, не содержащих хлора.

2. Определены направления химических превращений при нагревании исследуемых ионитов на воздухе и в растворах  $H_2O_2$ . Химизм термической деструкции ионитов на воздухе носит двойкий характер: преимущественными процессами являются фосфорилирование и инактивация фосфоновых групп, протекающие по механизму конденсации, наряду с ними установлен радикальный механизм термодеструкции, подтвержденный данными ППР-спектроскопии. Процесс термической деструкции ионитов на воздухе описан кинетическим уравнением. Леструктивные процессы в катионитах в растворах  $H_2O_2$  происходят за счет воздействия окислителя на полимерный каркас и протекают в два этапа. На первом этапе происходит разрыхление матрицы и разрушение сшивок с уменьшением содержания ЛВБ до 0,3%. На втором-интенсивное разрушение ионообменника с выделением в раствор олигомерных фосфоновых кислот, разрушающихся до  $H_3PO_4$ . Скорость разрушения ионита и минерализации олигомерных фосфоновых кислот в  $H_2O_2$  уменьшается с ростом степени сшивки.

На основании проведенных исследований разработан и внедрен метод очистки ионитов стиролдивинилбензольного типа от олигомерных продуктов.

3. Установлены процессы лигандиного обмена в медных ионитных комплексах в процессе их эксплуатации при различных температурах на воздухе и в растворах  $H_2O_2$ .

Формирующиеся в фосфорнокислых катионитах аквакомплексы и в полиамфолитах ПА-1 и ПА-22 диаминные комплексы меди(II) при нагревании на воздухе превращаются в комплексы нового состава, в которых в качестве лигандов выступают фосфоновые группы ионитов.

При нагревании в растворах перекиси водорода формируются медные комплексы, в составе которых лигандами являются карбоксильные группы, образующиеся в результате глубокого окисления матрицы ионита растворами  $H_2O_2$ .

Показана корреляция между изменением состава ионитных комплексов меди(II) и их катализической активностью в реакциях разложения  $H_2O_2$  и окисления алкилароматических соединений.

4. Установленные закономерности термохимической устойчивости исследуемых ионитов и их металлокомплексов позволили выдать практические рекомендации и реализовать их в технологиях очистки ионитов, отработанных растворов окислителей и в процессах окисления алкилароматических соединений.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Молочников Л.С. и др. Возможности использования метода ЭПР для изучения процессов термической деструкции ионитов на воздухе. // Изв. Вуз. Химия и химическая технология. 1987, т.30, №1, с.73-76.
2. Тулупов П.Е., Липунов И.Н., Винокуров М.В. и др. Образование и рекомбинация парамагнитных центров в фосфорно-кислом катионите КФП при нагревании на воздухе. // Физическая химия. 1988, т.62, в.8, с.2229-2232.
3. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Тулупов П.Е. и др. Термоотстойность некоторых ионитных комплексов меди(II). // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 1988, т.31, в.6, с.112-116.
4. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Кулумбетова И.С. Термическая устойчивость катионита КЕ-2 на воздухе. // Изв. вуз. Химия и химическая технология, 1990, в.ИI, с.115-120.
5. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Тулупов П.Е. и др. Изучение процессов термического превращения ионитных комплексов меди(II) на воздухе. // В сб. Теория и практика сорбционных процессов. г. Воронеж. 1989, № 20, с.125-130, изд. ВГУ.
6. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Бабкин О.Н. и др. Влияние температуры на устойчивость ионитных комплексов меди(II) // Тез. докл. УІ Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". г. Воронеж, 1986г., с.66-67.
7. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Тулупов П.Е. и др. Сорбционные свойства термоокисленных катионитов. // Тез. докл. УІ Всесоюзной конференции // Там же, с.8-9.
8. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Тулупов П.Е. и др. Исследование термостабильности фосфорно-кислых катионитов методом термического анализа. // Там же, с.64.
9. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Тулупов П.Е. Кинетика омыления хлорсодержащих групп фосфорно-кислых катионитов. // Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов". г. Черкассы, 1986, с.104.
10. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Бабкин О.Н. и др. Метод ЭПР при исследовании различных полимерных комплексов меди(II). // Тез. докл. Всесоюзного совещания "Спектроскопия

координационных соединений". г. Краснодар, 1986, с. 146.

11. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Молочников Л.С. и др. Строение и катализические свойства комплексных соединений на полимерном носителе. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. г. Ростов на Дону, 1987г, с.321-322.

12. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Петров Л.А. Применение комплексных соединений в качестве катализаторов реакций окисления ароматических соединений. // Тез. докл.ХII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. г. Красноярск, 1987, с.604.

13. Винокуров М.В., Кулумбетова И.С., Коноплева О.В. Образование и рекомбинация парамагнитных центров в структуре комплексных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II). // Тезисы докладов ХУП Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, г. Минск, 1990, ч. II, с. 378.

14. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Петров Л.А. Состав, катализическая активность и термохимическая устойчивость полимерных комплексов меди(II) с фосфоновыми и этилендиаминфосфоновыми группами. // Тез. докл. Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". г. Казань, 1988, с. II3.

15. Липунов И.Н., Винокуров М.В., Тулупов Н.Е. Образование и рекомбинация парамагнитных центров в фосфорнокислом катионите КФП при нагревании на воздухе. // Там же, с. II0.

16. Липунов И.Н., Кулумбетова И.С., Винокуров М.В., Изучение строения и катализических свойств комплексов никеля(II), кобальта(II), меди(II), закрепленных на акрилатной и стирольной полимерной матрице. // Тез. докл. У Всесоюзного совещания "Спектроскопия координационных соединений". г. Краснодар, 1988, с. 214.

17. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Молочников Л.С. Физико-химические свойства и термоокислительная деструкция некоторых полимерных азотфофор- и фосфорсодержащих поликомплексонов и комплексонатов на их основе. // Тез. докл. III Всесоюзного совещания по химии комплексонов и комплексонатов металлов. г. Челябинск, 1988, с. I26.

18. Винокуров М.В., Липунов И.Н. Химические превращения в структуре полимеров стиролдивинилбензольного типа в процессе их эксплуатации. // Тез. докл. II Всесоюзной конференции "Пути повышения эффективности использования вторичных поли-

мерных ресурсов. г. Кишинев, 1989, с. 330.

19. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Тулупов П.Е. Физико-химические свойства и химическая устойчивость в азотнокислых средах фосфорнокислых катионитов. // Тез. докл. I Всесоюзной конференции по ионной хроматографии. г. Москва, 1990, с. 63.

20. Винокуров М.В., Липунов И.Н., Тулупов П.Е. Получение и изучение свойств фосфорнокислых катионитов стабильного химического состава для аналитических целей. // 1990, Там же, с. II.

21. Смирнов А.Л., Юрлов С.А., Степаненко Е.К., Винокуров М.В. и др. Регенерация ионообменных смол установок водоподготовки. Тезисы докладов УП Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". г. Воронеж, 1991, с. II6-II7.

22. Юрлов С.А., Винокуров М.В., Смирнов А.Л. Эксплуатационные характеристики сульфоуглей. 1990, Там же, с. 259-260.

23. Липунов И.Н., Кулумбетова И.С., Винокуров М.В. Исследование термохимической устойчивости и катализитической активности полимерных металлокомплексов меди(II), никеля(II), кобальта(II). Там же, с. 200-201.