

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**  
**1967**

*Том (A) IX*

*№ 8*

УДК 541.64:678.6

**О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ ИОНИТОВ  
НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ФЕНОЛА**

*Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншнейдт, К. П. Папукова,  
А. Н. Либелъ*

Поликонденсационные иониты обычно получают взаимодействием формальдегида с фенолами, содержащими в ядре сульфо-, карбоксильные или аминные группы. Нами синтезирован ряд ионитов, не содержащих свободных фенольных гидроксилов, действием формальдегида на эфиры фенолов вида  $C_6H_5OCH_2X$  или  $C_6H_5OCH_2CH_2X$  с функциональными группами (Х) в алифатической цепи, связанной с ароматическим ядром через эфирный кислород. Полученные этим путем иониты отличаются более высокой химической стабильностью по сравнению с ионитами, содержащими фенольные гидроксины. Кроме того, в таких ионитах функциональные группы, связанные с ароматическим ядром не непосредственно, а через группы —  $OCH_2$  — или —  $OCH_2CH_2$  — отличаются большой подвижностью, что способствует улучшению сорбционных свойств ионитов, особенно в случае поглощения многозарядных ионов.

В табл. 1 приведены новые марки поликонденсационных ионитов с различными функциональными группами и их обменная емкость.

Таблица 1

**Иониты**

Марка ионита	Активные группы	Обменная емкость, мг-экв/г по 0,1 н.		Мономеры
		NaOH	NaCl	
КФУ	—COOH	5,9—6,0	—	$C_6H_5OCH_2COOH$
КФС	—SO <sub>3</sub> H	—	4,2—4,3	$C_6H_5OCH_2CH_2SO_3H$
КФЭ	—PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	8,3—8,4	3,7—3,8	$C_6H_5OCH_2CH_2PO_3H_2$
ФАХ	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	3,9—4,0	$C_6H_5OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$

Синтез ионитов осуществляли поликонденсацией формальдегида с соединениями, содержащими феноксигруппы в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях к атому углерода, связанному с ионогенной группой: феноксикусусной (КФУ) [1],  $\beta$ -феноксиэтилсульфо- (КФС) [2],  $\beta$ -феноксиэтилфосфиновой (КФЭ) [3] кислотами и четвертичной солью — хлористым trimетилфеноксиэтиламмонием (ФАХ) [4]. Полученные иониты монофункциональны; фенольные гидроксины в них отсутствуют.

**Синтез и свойства мономеров.** Мономеры, применяемые для синтеза ионитов, были известны и некоторые из них кратко охарактеризованы. Нами были уточнены и более детально разработаны методики синтезов КФУ, КФЭ, КФС, и был найден способ получения четвертичной соли на основе феноксихлорэтана. В литературе известен способ получения этого

соединения лишь на основе феноксибромэтана. Разработанный способ представляет интерес не только для синтеза данного мономера, но и вообще для получения четвертичных аммониевых солей с алифатической, либо с жирноароматической цепью на основе хлористых алкилов и арилалкилов [5].

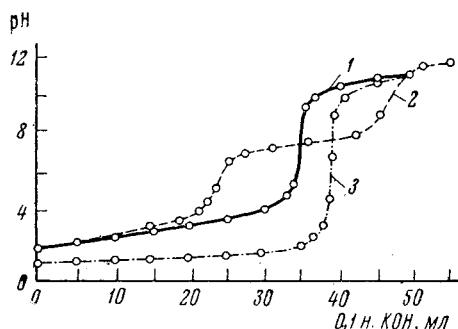


Рис. 1. Кривые титрования:  
1 — КФУ, 2 — КФЭ, 3 — КФС

pH = 3—10); КФЭ является двухосновной кислотой средней силы с первой ступенью диссоциации при pH = 5 и второй — при pH = 10,0.

ИК-спектры мономеров (рис. 2) отличаются между собой, главным образом, в области полос поглощения, отвечающих различным ионогенным группам: на спектре КФУ отсутствует полоса поглощения, соответствующая свободной группе COOH, а имеется широкая интенсивная поло-

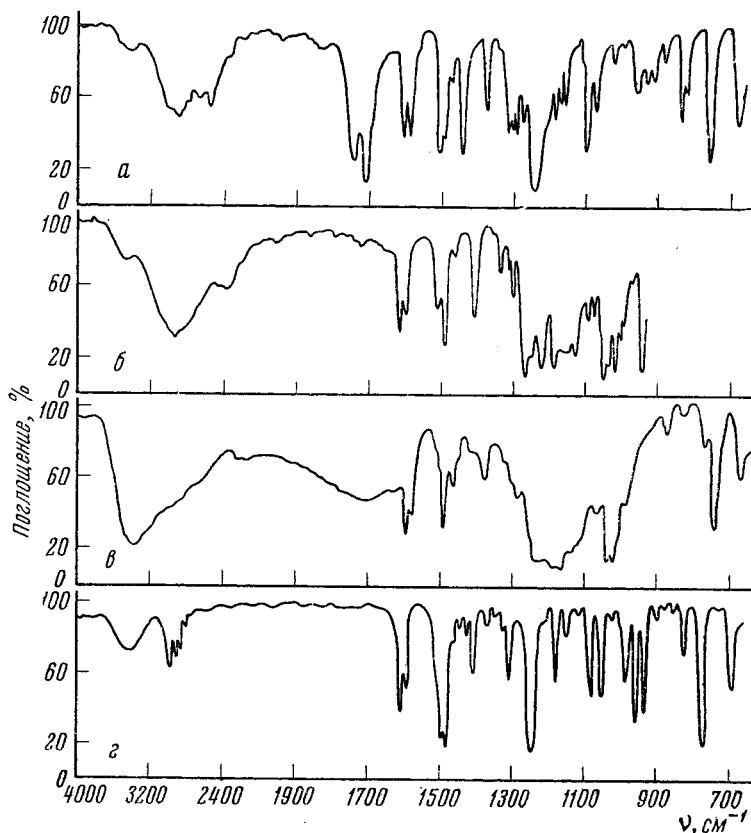


Рис. 2. ИК-спектры:  
а — КФУ, б — КФЭ, в — КФС, г — ФАХ

са в области 2700—2500  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для группы OH, связанной водородными связями.

Спектр КФС имеет ряд интенсивных полос поглощения в области 1350—1000  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих гидратированной сульфогруппе, наряду с широкой полосой поглощения для сорбированной воды в области 3600—3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблица 2  
Мономеры

Формула	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	Исходные продукты: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и	Выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$	98—99	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	70 1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	—	$\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ ; $\text{Na}_2\text{SO}_3$	80 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$	131—132	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}^+$ ; $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	60 3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	132,5	$\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ ; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	80 4

Для КФЭ характерна ассоциация за счет пружин OH. На спектре имеется широкая полоса поглощения значительной интенсивности с максимумом в области 2900  $\text{cm}^{-1}$ , указывающая на наличие сильных межмолекулярных водородных связей между группами OH.

**Поликонденсация мономеров и строение трехмерных полимеров (ионитов).** С целью синтеза ионитов выяснялась возможность и условия поликонденсации полученных мономеров с формальдегидом, в частности определялась скорость реакции по количеству прореагировавшего формальдегида. Определение несвязанного формальдегида проводили в присутствии продуктов поликонденсации сульфитным методом. Реакцию проводили при мольном соотношении формальдегида и феноксиоединений, равном 0,9 в присутствии 1 %-ной соляной кислоты при 100° (рис. 3). Как видно из кривых скорости поликонденсации наблюдается большое различие в реакционнospособности мономеров по отношению к формальдегиду. Скорость поликонденсации мономеров уменьшается в следующем порядке: КФС > КФЭ > КФУ; ФАХ >  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ .

Различная скорость связывания формальдегида мономерами, отличающимися между собой лишь степенью диссоциации ионогенных групп, вероятно обусловливается различной концентрацией ионов H в реакционной смеси, как это обычно имеет место при фенольноформальдегидной поликонденсации в кислой среде.

Наибольшую скорость поликонденсации, наблюдавшуюся у КФС, можно объяснить ее значительной диссоциацией в условиях поликонденсации. КФЭ, являясь кислотой средней силы, по скорости поликонденсации занимает промежуточное положение между сульфо- и карбоновой кислотами.

Скорость связывания формальдегида КФУ намного ниже, так как в условиях поликонденсации, в присутствии соляной кислоты, диссоциация ее незначительна. Поликонденсация соли идет еще медленнее, причем не наблюдается заметной разницы в скоростях реакции четвертичной аммониевой соли и анизола [6].

Образующиеся полимеры в начальной стадии представляют собой жидккие продукты поликонденсации, переходящие в конце реакции, практи-

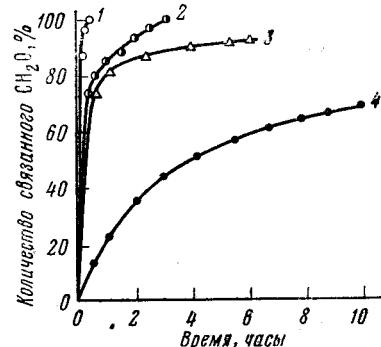
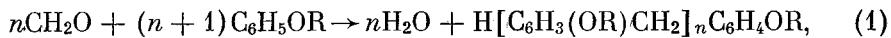


Рис. 3. Скорость поликонденсации с формальдегидом:

1 — КФС, 2 — КФЭ, 3 — КФУ,  
4 — ФАХ

тически при полном связывании формальдегида, в твердые хрупкие, растворимые в щелочах смолы.

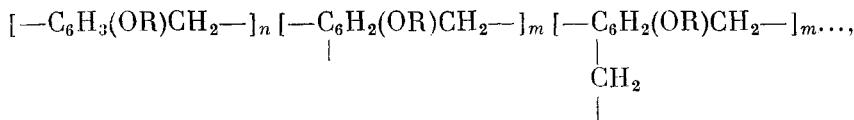
Реакция поликонденсации мономеров с формальдегидом протекает аналогично реакции поликонденсации фенолформальдегидных новолаков по уравнению:



где R — функциональная группа.

Указанное строение (1) растворимых смол, при котором  $n$  групп  $\text{CH}_2$  связывают  $(n+1)$  ароматических ядер, было установлено нами на примере поликонденсации формальдегида с КФУ [1]. Было показано, что с увеличением мольного отношения феноксикислоты к формальдегиду в исходной смеси от 1,0 до 1,3 наблюдается понижение молекулярного веса и среднего коэффициента их поликонденсации, а также температуры плавления. При этом во всех случаях с 1 молем прореагировавшего формальдегида всегда связывалось более 1 моля КФУ (от 1,2 до 1,4).

Учитывая, что спивка растворимых смол идет за счет дальнейшей поликонденсации формальдегида по месту атомов водорода ароматических ядер, состав трехмерного полимера или ионита можно представить в следующем виде:



где R —  $-\text{CH}_2\text{X}$  или  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ; X — функциональная группа;  $m$  — число звеньев цепи, принявших участие в спивке.

Для слабосшитых смол  $m$  близко к нулю. Тогда состав элементарного звена будет приближаться к составу линейной молекулы, в которой на  $n$  ароматических ядер приходится  $n$  групп  $\text{CH}_2$ . Поэтому теоретическую емкость обычно мы рассчитывали, исходя из элементарного звена состава  $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OR})\text{CH}_2-$ , считая, что при спивке обменная емкость изменяется незначительно. Так, максимально возможное теоретическое количество групп  $\text{CH}_2$ , приходящееся на ароматическое ядро в трехмерном полимере, составляет 1,5, тогда как в линейном полимере с бесконечно большим молекулярным весом на одно ароматическое ядро приходится одна группа  $\text{CH}_2$ . Например, для ионита на основе КФУ теоретическая емкость в первом случае ( $M$  звена 170) равна 5,90 мг-экв/г, а во втором ( $M$  звена 164) — 6,09 мг-экв/г, т. е. относительное изменение емкости в зависимости от степени спивки составляет всего лишь 3%.

Практически же эта величина должна быть еще меньше, так как число групп  $\text{CH}_2$ , приходящееся на ароматическое ядро в трехмере, намного ниже 1,5.

**Синтез ионитов и их основные свойства.** Иониты получались нами обычно либо в две стадии путем синтеза плавкого и растворимого продукта и его отверждения (КФУ) или в одну стадию без выделения плавкого продукта поликонденсации (КФС, КФЭ, ФАХ). В первом случае поликонденсацию проводили при соотношении формальдегида к мономеру, равном 0,9, в присутствии 3—5% соляной кислоты при 100° до получения смолы, затвердевающей при охлаждении до комнатной температуры. После промывания водой от непрореагировавших мономеров и сушки в смолу вводился параформ и 3—5% 50%-ной серной кислоты в качестве катализатора.

При проведении реакции в одну стадию формальдегид (в виде формалина или параформа) вводили сразу с учетом количества формальдегида, необходимого для отверждения, причем реакция продолжалась обычно до получения геля. Измельченный мягкий гель или плавкую смолу с растворо-

ренным в ней параформом отверждали нагреванием при 100—130° до получения твердого продукта, который затем измельчали до величины зерна 3—5 мкм и в зернах отверждали при 120° до необходимого коэффициента набухания. После повторного измельчения до размера зерна 0,5—1,0 мкм продукт подвергали обычной обработке. В случае сильноосновного анионита последний обрабатывали водой вместо щелочи для сохранения первоначальной емкости; выход составлял 80—90%.

Полученные иониты представляли собой зерна неправильной формы желтого и темно-коричневого цвета хорошей или удовлетворительной механической прочности, набухающие в воде и водных растворах щелочей или кислот. Различное набухание у ионитов достигалось не только варированием количества формальдегида, вводимого в реакционную смесь, но и изменением условий отверждения смол, в особенности температуры, количества катализатора и продолжительности реакции.

На рис. 4 дано изменение набухания ионитов на основе КФС в воде и на основе КФЭ в щелочи, полученных в одинаковых условиях, но с различным количеством формальдегида.

Как видно, сильно набухающие в воде или щелочи иониты получаются при незначительном избытке формальдегида по сравнению с количеством, необходимым для образования линейного полимера, т. е. при связывании 1 моля формальдегида на 1 моль фенольного компонента. При 1,1—1,2 молях

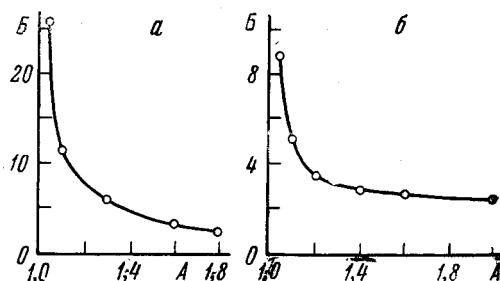


Рис. 4. Изменение коэффициента набухания ( $B$ ) в зависимости от сшивки:  
а — ионита на основе КФС в воде, б — ионита на основе КФЭ в 1 н.  $\text{NaOH}$ .

$A$  — число молей  $\sim \text{CH}_2\text{O}$ , приходящееся на 1 моль КФС и КФЭ, соответственно в исходной смеси

### Таблица 3

Обменная емкость ( $\varepsilon$ ) ионитов

Ионит на основе	Функциональные группы	$\varepsilon, \text{мг-экв/г}$		Способ определения
		найдено	вычислено	
КФУ	—COOH	5,9—6,0	6,10	Титрование смолы 0,2—0,5 н. $\text{NaOH}$ в 0,5 н. $\text{CH}_3\text{COONa}$ с фенолфталеином
КФС	—SO <sub>3</sub> H	4,2—4,3	4,65	Титрование смолы 0,2—0,5 н. $\text{NaOH}$ в 10%-ном $\text{NaCl}$ с метилоранжем
КФЭ	—PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	8,3—8,4	9,35	Титрование смолы 0,2—0,5 н. $\text{NaOH}$ в насыщенном растворе $\text{NaCl}$ с тимолфталеином
ФАХ	— <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,9—4,0	4,40	Элюирование из смолы Cl' 10%-ным $\text{NaNO}_3$ и титрование элюата по Фольгардту

ля формальдегида набухание смолы резко падает и затем медленно понижается по мере увеличения содержания формальдегида в исходной смеси.

При изменении количества формальдегида и условий отверждения можно более широко варьировать набухание смол при сохранении механической прочности.

В табл. 3 приведены найденные и вычисленные обменные емкости ионитов.

Как видно из табл. 3, у карбоксил- и сульф-катионитов найденная емкость составляет 97—98% от вычисленной; в фосфорнокислотном иони-

те определяется в указанных условиях лишь 90% кислотных групп [7]. В сильноосновном анионите найденная емкость составляет 90% от вычисленной, очевидно вследствие частичного разложения четвертичных аммониевых групп (отщепление триметиламина) в условиях синтеза.

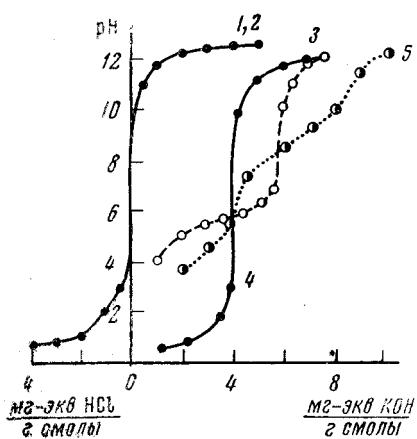


Рис. 5. Кривые титрования ионитов:  
1, 2 — на основе ФАХ и холостой опыт,  
3 — на основе КФУ, 4 — на основе КФС,  
5 — на основе КФЭ

на основе КФУ уменьшение обменной емкости не наблюдается, у ионитов на основе КФЭ и ФАХ имеет место постепенное и незначительное уменьшение емкости. Наибольшая потеря относительной обменной емкости при температурах выше 100° наблюдается для сульфокатионита.

Основные характеристики по термической устойчивости ионитов были получены сравнением обменной емкости до и после нагревания смол при различных температурах (табл. 4).

При нагревании образцов на воздухе при 100° в течение 8 час. обменная емкость незначительно изменилась лишь у сульфокатионита, у которого относительная потеря обменной емкости составила около 1%. По мере повышения температуры от 120 до 140° у ионита

Таблица 4

Изменение обменной емкости ионитов при нагревании их на воздухе

Ионит на основе	Обменная емкость, мг-экв/г					
	до нагревания	после нагревания в течение 8 час. при температуре, °C				
		100	120	130	140	150
КФС	4,40	4,30	4,10	3,80	3,75	Разрушается
КФУ	5,80	5,80	5,80	5,80	5,80	5,60
КФЭ	8,30	8,30	8,10	8,05	7,80	7,60
ФАХ (Cl-форма)	4,0	4,0	3,9	—	—	3,5

Химическую устойчивость ионитов определяли сравнением обменной емкости до и после обработки смол 5 н. серной кислотой и щелочью различной концентрации при 100 и 20°, а также при контакте с окислителями (см. табл. 5).

Таблица 5

Химическая устойчивость катионитов

Иониты на основе	Обменная емкость, мг-экв/г						
	до обра-ботки	после нагревания при 100° в течение 30 мин. с			при контакте при 20°		
		5 н. NaOH	5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48 час. с 1 н. NaOH	24 часа с 4 н. NaOH	48 час. с 10%-ной H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
КФУ	5,8	5,8	5,8	—	—	—	5,8
КФС	4,4	2,7	4,0	—	4,4	4,4	4,4
КФЭ	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4

Карбоксильный и фосфорнокислотный иониты имеют достаточно высокую химическую устойчивость. Обменная емкость их не изменяется даже при нагревании с концентрационными растворами кислот и щелочей. Сульфокатионит на основе КФС устойчив к действию растворов щелочей при комнатной температуре и незначительно теряет обменную емкость при нагревании с 5 н.  $H_2SO_4$ . К нагреванию в концентрированных растворах щелочей сульфокатионит неустойчив.

Термическая и химическая устойчивость полученного сильноосновного анионита сравнима с устойчивостью сильноосновных анионитов Дауэкс-1 и АВ-17 и обусловливается, главным образом, нестойкостью четвертичных аммониевых групп к нагреванию и щелочам.

### Выводы

Синтезированы новые иониты поликонденсацией формальдегида с эфирами фенола вида  $C_6H_5OCH_2X$  или  $C_6H_5OCH_2CH_2X$ , где X — функциональные группы:  $COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-N^+(CH_3)_3$ .

Полученные ионообменные смолы содержат активные группы в боковой алифатической цепи, связанной с ароматическим ядром через кислород, и, в отличие от существующих поликонденсационных ионитов, не содержат фенольных гидроксилов. Разработан синтез и изучены свойства соответствующих мономеров. Выяснены различия в реакционноспособности мономеров по отношению к формальдегиду и условия их поликонденсации. Дано строение как растворимых, так и трехмерных полимеров. Приведены основные характеристики ионитов.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншайдт, Н. Н. Кузнецова, Ж. прикл. химии, 32, 868, 1959; Авт. свид. СССР 114231, 1959; Бюлл. изобретений, 1958, № 7, 49.
2. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншайдт, К. П. Папукова, Ж. прикл. химии, 37, 1624, 1964; Авт. свид. СССР 139827, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 14, 47.
3. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншайдт, К. П. Папукова, Ж. прикл. химии, 39, 2008, 1966; Авт. свид. СССР 173935, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 81.
4. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншайдт, К. П. Папукова, Авт. свид. СССР, 169787, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 7, 103.
5. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншайдт, К. П. Папукова, Ж. прикл. химии, 39, 1529, 1966.
6. А. А. Ваншайдт, Н. Н. Кузнецова, К. П. Папукова, Ж. прикл. химии, 32, 2699, 1959.
7. L. Freedmann, Q. O. Dook, Chem. Revs., 57, 479, 1957.

### SYNTHESIS AND BEHAVIOUR OF IONITES ON THE BASIS OF PHENOL ETHER

N. N. Kuznetsova, A. A. Vansheidt, K. P. Papukova, A. N. Libel

#### Summary

Novel series of ionites have been synthesized by formaldehyde polycondensation with phenol ethers  $C_6H_5OCH_2X$  or  $C_6H_5OCH_2CH_2X$  where X are functional groups  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-N^+(CH_3)_3$ . The prepared ionites contain active groups in aliphatic side chain bound to aromatic ring through oxygen and in difference with the existing polycondensation ionites do not have phenol hydroxyl groups. Synthesis and behaviour of the monomers have been studied. The variations of the monomers reactivity towards formaldehyde and polycondensation conditions have been studied. The structure of soluble and network polymers and the ionites characteristics have been given.