

УДК 541(64+183.12):547.281.1

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АНИОННЫЕ НА ОСНОВЕ
ОЛИГОМЕРОВ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Кусанинова А. К., Ергожин Е. Е.

Найдены оптимальные условия синтеза олигомеров на основе дифенилового эфира и изучено их строение. Исследована реакция хлорметилирования олигомеров монохлордиметиловым эфиром и по методу Бланна. Установлено, что в отличие от дифенилоксида при хлорметилировании олигомеров образуются хлорметилпроизводные, содержащие 19–22% хлора, что соответствует в среднем 1,2–1,4 хлорметильным группам на одно дифенилоксидное звено. На основании кинетических данных найдено, что реакция хлорметилирования подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Получены новые поликонденсационные аниониты на основе хлорметилированных олигомеров с полиэтиленполиамином, полизтиленимином, поликсилиленполиамином и гексаметилендиамином. Изучена кинетика реакции хлорметилированного дифенилоксид-формальдегидного олигомера с полиамиинами. Показано, что этот процесс только на начальной стадии подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Синтезированные аниониты характеризуются удовлетворительной химической и термической устойчивостью и механической прочностью. Показана возможность практического использования ионитов для сорбции ионов некоторых цветных металлов.

В литературе имеются сведения по синтезу ионитов из реакционноспособных олигомеров. Так, карбоксилосодержащие олигомеры образуются при конденсации дифенилоксида и салициловой кислоты с формальдегидом в присутствии серной кислоты [1]. Иониты, используемые в качестве осадителей комплексных анионов железа, цинка, меди, вольфрама, молибдена, синтезированы из олигомеров гуанидина или его солей с формальдегидом [2, 3].

Особый интерес вызывают олигомеры на основе дифенилового эфира и формальдегида [4–7]. Они отличаются повышенной реакционной способностью и склонны к дальнейшим химическим превращениям. Хорошая растворимость в органических растворителях позволяет проводить их химические превращения в гомогенной среде.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых полифункциональных анионитов на основе олигомеров дифенилового эфира и формальдегида с полиэтиленполиамином (ПЭПА), полизтиленимином (ПЭИ), поликсилиленполиамином (ПКПА), гексаметилендиамином (ГМДА). Использование олигомеров и указанных полиаминов позволяет создавать новые комплексообразующие конденсационные иониты с улучшенными физико-химическими характеристиками.

Синтез ионитов на основе олигомеров дифенилового эфира включает следующие стадии: 1) получение дифенилоксид-формальдегидного олигомера; 2) хлорметилирование дифенилоксид-формальдегидного олигомера; 3) аминирование хлорметилированного олигомера алифатическими и ароматическими ди- и полиаминами.

Дифенолоксид-формальдегидный олигомер (ММ 400, n_D^{20} 1,5890) синтезировали конденсацией 1,0 моля дифенилового эфира (т. кип. 114–115°/5 тор., т. пл. 26–27°)

с 2,0 молями параформа в присутствии 95%-ной серной кислоты по методике, описанной в работе [8]. Для выяснения строения продуктов конденсации дифенилового эфира и формальдегида определяли микрометодами содержание углерода, водорода, серы, наличие гидроксильных и ацетальных групп методом ацетилирования [9] и оксимириования [10].

Олигомеры хлорметилировали методом Блана иmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии хлорного олова и хлористого цинка [11].

Изучение кинетики реакции хлорметилирования по методу Блана проводили при концентрациях исходных компонентов 0,1 моль/л. Ледяную уксусную кислоту брали в таком количестве, чтобы общий объем реакционной смеси при заданной концентрации реагирующих веществ равнялся 50 мл. Момент добавления формальдегида считали началом реакции. Через определенные промежутки времени во взвешенные пробирки отбирали пробы по 2–3 мл, переносили их в мерные колбы на 250 мл, растворяли в дистilledированной воде и определяли количество непрореагированного формальдегида в них с помощью реактива Несслера [12].

Для изучения кинетики хлорметилирования monoхлордиметиловым эфиром через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание хлора по методу Шенигеру [13].

ПЭПА, ПЭИ и ПКПА сушили над гранулированным КОН. Средняя молекулярная масса, определенная криоскопически, для ПЭПА составляла 265, содержание азота – 22%. Молекулярная масса ПЭИ $10 \cdot 10^3$, содержание азота – 32,6%, ГМДА очищали перегонкой при атмосферном давлении в токе аргона (т. кип. 198°).

Конденсацию хлорметилированного олигомера с полиамиами проводили в сре-де ТГФ или диоксана с последующим отверждением форконденсата в термошкафу при 70, 100 и 130° в течение 10 час. Синтезированный полимер дробили, просеивали и отбирали фракцию с размером гранул 0,25–0,50 мм, промывали насыщенным раствором NaCl, затем 5%-ной соляной кислотой, переводили в OH-форму 4%-ным водным раствором щелочи, отмывали дистilledированной водой до нейтральной реакции фильтрата и определяли статическую обменную емкость по 0,1 н. растворам HCl и NaOH, удельный объем, влажность, химическую и термическую устойчивость; механическую прочность определяли по методике [14].

Исследование кинетики реакции аминирования хлорметилированного дифенил-оксид-формальдегидного олигомера проводили кондуктометрическим титрованием [15]. Электросопротивление растворов измеряли с помощью реохордного моста Р-38 при $20 \pm 2^\circ$. При титровании использовали кондуктометрическую ячейку с платиновыми электродами. Концентрация олигомера (0,1 моль/л) и полиамина (0,1 моль/л) во всех опытах была постоянной. Через определенные промежутки времени во взвешенные пробирки отбирали пробы по 2–3 мл, переносили их в кондуктометрическую ячейку и титровали 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Для выяснения влияния продолжительности реакции на степень аминирования хлорметилированного олигомера через определенные промежутки времени отбирали пробы ионита, переводили их в OH-форму и определяли содержание остаточного хлора по Шенигеру [13].

Синтез олигомеров на основе дифенилового эфира и формальдегида. При конденсации ароматических углеводородов в присутствии кислот существенное влияние на направление процесса, выход, состав и свойства образующихся продуктов оказывает соотношение исходных компонентов, количество катализатора, природа растворителя и продолжительность процесса.

Катализатором реакции конденсации дифенилового эфира с формальдегидом является серная кислота. Выяснение влияния количества серной кислоты на основные характеристики образующихся продуктов показало, что наибольшая степень превращения достигается в присутствии 0,1 моля серной кислоты.

Изменение соотношения дифениловый эфир : формальдегид от 1 : 1 до 1:2 приводит к увеличению выхода и молекулярной массы продукта, что свидетельствует о возрастании степени превращения (табл. 1). Одновременно в продуктах увеличивается количество гидроксильных и ацетальных групп. В присутствии 3–5 молей формальдегида выход растворимого продукта падает, так как не удается получить гомогенную реакционную смесь.

В качестве разбавителя серной кислоты использовали этиловый спирт (0,2 моль на 1,0 моль дифенилоксида). Изучение влияния температуры и продолжительности реакции на скорость конденсации дифенилового эфира и формальдегида проводили по количеству дифенилоксида (ДФО), вступившего в реакцию. Концентрацию последнего определяли газохро-

матографическим методом [5]. С повышением температуры процесса выход олигомера возрастает (рис. 1). Степень превращения продукта за 3 часа не превышает 32,7 %. При увеличении продолжительности реакции до 10 час. выход олигомера повышается; дальнейшее увеличение времени реакции незначительно сказывается на выходе и молекулярной массе олигомера.

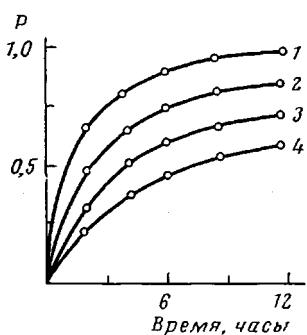
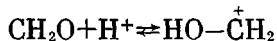


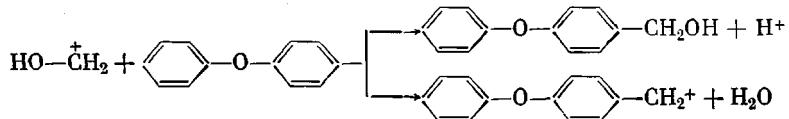
Рис. 1. Зависимость выхода олигомера (P , вес. доля) от продолжительности реакции при 100 (1), 90 (2), 80 (3) и 60° (4)

Таким образом, растворимые олигомеры с выходом 92–94 % и ММ 400–600 получаются при конденсации 1,0 моля дифенилового эфира с 2,0 молями формальдегида в присутствии 0,1 моля серной кислоты при 100° в течение 10 час. Кинетическими исследованиями конденсации дифенилового эфира и формальдегида в присутствии серной кислоты показано, что процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка, и рассчитанная из температурной зависимости кажущаяся энергия активации равна 18,0 ккал/моль [16]. Величины констант скоростей ($k \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек) имеют следующие значения: при 50° – 0,13, 60° – 0,45, 70° – 0,82 и 80° – 1,27.

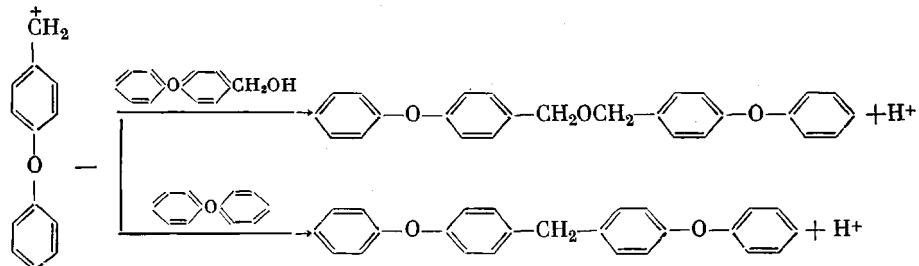
Основываясь на ионно-метилольном механизме взаимодействия ароматических углеводородов с формальдегидом [17], общую схему процесса образования дифенилоксид-формальдегидного олигомера можно представить следующим образом. В сильнокислой среде формальдегид существует преимущественно в виде метилольного карбокатиона



Карбокатион атакует молекулу исходного мономера в *пара*- или *ортоположениях* бензольного кольца с образованием метилоль производного дифенилоксида или дифенилоксидкарбоний-иона



Последние реагируют с образованием эфирных, ацетальных и метиленовых групп



В ИК-спектре олигомера имеются характеристические частоты метилольных (1475), эфирных (1440) и гидроксильных (3200 см^{-1}) групп. На основании данных химических и спектральных исследований и средней молекулярной массы установлено [8], что синтезированные олигомеры состоят из 2–3 молекул дифенилового эфира, соединенных мети-

леновыми, эфирными и ацетальными мостиками, и содержат некоторое количество гидроксильных групп (табл. 1).

Хлорметилирование олигомеров дифенилового эфира и формальдегида проводили по методу Блана иmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса (SnCl_2 , SnCl_4 , ZnCl_2). В связи с высокой реакционной способностью олигомера, обусловленной содержанием в нем активных группировок, хлор-

Таблица 1

Влияние количества формальдегида на основные характеристики продуктов конденсации дифенилового эфира с формальдегидом

Мольное соотношение ДФО:CH ₂ O	Содержание, вес. %		ММ	d_4^{20}	Выход, %
	ОН-групп	ацетальных групп			
1:1	1,18	1,68	380	1,115	59,7
1:2	1,35	1,64	560	1,133	90,7
1:3	3,00	2,47	610	1,230	82,5
1:5	5,63	3,42	680	1,290	61,3

Таблица 2

Некоторые характеристики хлорметилированных дифенилоксид-формальдегидных олигомеров

Мольное соотношение олигомер:CH ₂ O:ZnCl ₂	Элементный состав, %			ММ
	C	H	Cl	
1,0:0,0:1,0	72,09	5,25	14,20	374
1,0:0,5:1,0	71,92	5,34	18,30	393
1,0:1,0:1,0	71,64	5,26	20,40	420
1,0:1,0:0,5	71,38	5,51	18,61	386
1,0:1,0:0,0	71,62	5,17	8,34	575

метилирование по методу Блана проводили обработкой газообразным HCl смеси олигомера с формальдегидом в присутствии хлористого цинка. В табл. 2 приведены состав и некоторые свойства хлорметилированных продуктов в зависимости от содержания формальдегида и хлористого цинка в реакционной смеси.

Как видно из табл. 2, в отсутствие формальдегида образуется смола, содержащая 14,2% хлора. Очевидно, в этих условиях реагируют эфирные, ацетальные и гидроксильные группы олигомера, распадающиеся на карбокатионы под действием соляной кислоты [11, 18, 19].

Введение формальдегида в систему в количестве 0,1—1,0 моль на 1,0 моль исходного продукта способствует превращению указанных звеньев и увеличению содержания хлора в олигомере до 20,4%. Дальнейшее повышение содержания формальдегида в реакционной смеси мало сказывается на свойствах и элементном составе хлорметилированного соединения. Без хлористого цинка вводится 8,34% хлора, что обусловлено высокой реакционной способностью олигомера. По-видимому, в этом случае катализатором реакции хлорметилирования является HCl. Повышение соотношения олигомер:хлористый цинк до 1:1 ведет к увеличению содержания хлора до 20,8%, и при дальнейшем возрастании количества ZnCl₂ состав смолы изменяется незначительно.

Известно [19], что наиболее медленной стадией, определяющей общую скорость процесса, является присоединение протонированной формы

формальдегида к молекуле ароматического углеводорода. Исходя из этого, нами исследована кинетика реакции хлорметилирования дифенилоксид-формальдегидного олигомера в присутствии хлористого цинка по методике, описанной выше. Установлено, что указанная реакция подчиняется закономерностям реакций второго порядка [20]. Ниже приведены константы скоростей, вычисленные из экспериментальных данных.

$T, ^\circ\text{C}$	50	60	70	80
$k \cdot 10^{-2}, \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$	0,3	0,5	0,9	1,8

Логарифмическая зависимость эффективных констант скоростей от обратной температуры подчиняется уравнению Аррениуса, и вычисленная энергия активации равняется 12,7 ккал/моль.

Для сравнения олигомер дифенилового эфира с формальдегидом хлорметилировалиmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии катализатора SnCl_4 , который оказался наиболее активным в данном процессе. Наиболее

Таблица 3
Кинетические параметры реакции аминов с хлорметилированным олигомером в ТГФ
(Время реакции 60 мин.)

Амины	$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-2}, \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$	Амины	$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-2}, \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$
ПЭПА	20	5,50	11,4	ПКПА	30	6,34	12,8
	30	7,00			40	9,00	
	40	11,70			50	13,20	
	50	29,00			60	24,00	
ПЭИ	20	5,0	11,2	ГМДА	20	4,10	10,8
	30	10,00			30	11,60	
	40	18,70			40	20,80	
	50	36,20			50	30,00	

высокая степень хлорметилирования достигается в присутствии 4–8 молей эфира и 0,1 моля хлорного олова. При увеличении концентрации хлорного олова до 0,3 моля хлорметилирование олигомера сопровождается побочной реакцией межмолекулярного взаимодействия.

Изучение кинетики реакции хлорметилирования показало, что с повышением температуры содержание хлора в конечном продукте увеличивается. За 1 час при 25, 35, 45 и 55° количество хлора, введенного в олигомер, составляет 12,7; 15,6; 18,6; 22,4%. Процесс хлорметилирования олигомера monoхлордиметиловым эфиром подчиняется бимолекулярному уравнению реакции. Величины констант скоростей и энергии активации представлены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	55
$k \cdot 10^{-2}, \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$	0,2	0,6	1,1	2,0

Рассчитанные величины эффективных констант скоростей и низкое значение энергии активации E (11,2 ккал/моль) свидетельствуют о высокой скорости хлорметилирования олигомера monoхлордиметиловым эфиром.

Исследование механизма реакции хлорметилирования monoхлордиметиловым эфиром полимеров дифенилового эфира с формальдегидом в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса показало, что процесс протекает через стадию образования донорно-акцепторного комплекса monoхлордиметилового эфира с галогенидами металлов [21].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены некоторые особенности хлорметилирования дифенилоксид-формальде-

гидного олигомера [11]. Так, при хлорметилировании дифенилового эфира образуются моно-, ди-, три- и тетразамещенные производные, содержащие 16,2; 26,5; 33,6 и 39,0% хлора соответственно. В олигомер же удается ввести 19,4–22,4% хлора, что соответствует 1,2–1,4 хлорметильным группам на одну молекулу дифенилового эфира. Тем самым он проявляет специфические свойства, характерные для макромолекул [22].

Синтез анионитов на основе хлорметилированного дифенилоксид-формальдегидного олигомера. С целью получения анионитов различной основности и селективности проводили конденсацию хлорметилированного олигомера с некоторыми алифатическими и ароматическими полиаминами.

Полифункциональный характер полиаминов и хлорметилированного дифенилоксид-формальдегидного олигомера позволяет проводить трехмерную конденсацию в две стадии. Сначала осуществляли конденсацию галогенметилированного олигомера с полиаминами в общем растворителе. Применение органического растворителя на первой стадии способствовало однородному протеканию реакции и повышению степени аминирования.

Известно [23, 24], что нуклеофильная реакционная способность аминов зависит от их строения. Поэтому для выяснения реакционных способностей исследуемых полиаминов изучали кинетику реакции взаимодействия хлорметилированного олигомера с полиаминами в интервале температур 20–60° (табл. 3). Кинетические исследования реакции аминирования показывают [25], что этот процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка только на начальной стадии. По-видимому, по мере увеличения степени превращения скорость аминирования значительно понижается вследствие образования трехмерного продукта.

Таблица 4

Влияние соотношения олигомер:амин на ионообменные свойства анионита

Амин	T, °C	СОЕ по 0,1 Н. раствору HCl, м ² ·эк ⁸ /г (A) и Удельный объем, м ³ /моль (B)						Степень превращения по остаточному хлору (%) при мольном соотношении олигомер:амин																
		3:1		2:1		1:1		1:2		A		B		1:3		3:1		2:1		1:1		1:2		1:3
ПЭПА	20	1,58	2,42	4,07	2,25	2,85	2,76	5,53	2,91	6,64	4,51	6,73	5,06	—	42,1	63,5	74,9	65,8	—	—	—	—	—	68,7
	40	1,34	—	2,78	2,34	3,81	2,82	5,25	3,56	6,73	5,06	—	28,3	54,2	72,9	96,1	—	—	—	—	—	—	—	—
ПЭИ	20	1,42	2,94	2,78	2,86	6,15	3,15	7,75	3,84	8,45	3,62	—	21,0	—	—	99,1	—	—	—	—	—	—	—	85,3
	20	0,14	—	0,86	—	1,88	2,57	2,38	3,53	3,66	3,68	—	—	—	38,3	32,1	—	—	—	—	—	—	—	69,7
ПКПА	20	—	—	1,47	2,58	—	—	2,74	3,25	3,63	3,93	—	—	—	—	34,7	—	—	—	—	—	—	—	67,8
	60	—	—	0,12	—	0,56	1,22	1,28	3,05	3,28	3,64	3,16	16,3	—	—	28,5	26,2	—	—	—	—	—	—	86,2
ГМДА	20	—	—	1,46	2,63	—	—	2,32	3,06	3,04	3,98	—	—	—	—	46,2	—	—	—	—	—	—	—	78,1
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	74,3

Увеличение размера заместителей у атома азота и повышение жесткости цепей (ПКПА) приводит к некоторому понижению скорости реакции аминирования.

Влияние соотношения реагирующих компонентов на степень аминирования иллюстрируют данные табл. 4, из которой видно, что при соотношении олигомер:амин, равном 1:2 (для ПЭПА), 1:3 (для ПКПА и ГМДА) и 1:1 (для ПЭИ) образующийся ионит имеет более высокую статическую обменную емкость (СОЕ) и большую степень превращения

Таблица 5

**Зависимость статистической обменной емкости и удельных объемов анионитов от условий отверждения форконденсата
(Продолжительность термообработки 10 час.)**

Амин	СОЕ анионита по 0,1 н. раствору HCl, мг-экв/г (A) и удельный объем, мл/г (B) при T, °C					
	70		100		130	
	A	B	A	B	A	B
ПЭПА	5,50	3,82	7,70	3,76	6,00	3,25
ПКПА	2,38	3,50	3,38	3,20	3,18	2,80
ПЭИ	8,40	3,62	7,75	2,94	6,80	2,86
ГМДА	3,05	3,20	2,64	3,00	2,10	2,60

по остаточному хлору по сравнению с другими соотношениями. По мере увеличения количества амина (от 1 до 3 молей на 1 моль олигомера) обменная емкость анионитов возрастает от 2,8 до 6,6 (ПЭПА), от 6,1 до 8,4 (ПЭИ), от 1,8 до 3,6 (ПКПА) и от 1,2 до 3,6 (ГМДА), мг-экв/г. Но при этом одновременно уменьшается механическая прочность ионита (полученный гель с трудом отверждается). Увеличение концентрации хлорметилированного продукта ведет к понижению величин обменной емкости за счет неполного использования хлорметильных групп в процессе реакции. Величины удельных объемов возрастают с ростом концентрации аминов.

С увеличением продолжительности и температуры отверждения обменная емкость и набухаемость понижаются, что, очевидно, связано с повышением степени спшивки полимера и, следовательно, малой доступностью ионогенных групп для обмена (табл. 5). При меньшей продолжительности термообработки образуется механически непрочный ионит.

Глубина химических превращений при аминировании существенно зависит от доступности активных центров, условий проведения процесса и строения аминирующего агента. При взаимодействии хлорметилированного олигомера с алифатическими полиаминами в одинаковых условиях (2 моля аминирующего агента, температура 40°) наибольшая степень замещения хлора достигается в случае ПЭПА и ПЭИ. В присутствии ПЭПА и ПЭИ за 30 мин. замещается 88–92% хлора, в то время как при конденсации ГМДА и ПКПА в аналогичных условиях степень превращения хлорметилированного олигомера в ионит составляет только 54 и 40% соответственно.

Основные физико-химические характеристики синтезированных ионитов приведены в табл. 6.

С целью установления состава и степени диссоциации активных групп использовали титрование в неводных растворах [26, 27]. Емкости анионитов по функциональным группам и данные по статической обменной емкости по 0,1 н. растворам HCl и NaCl приведены в табл. 7.

Образование трехмерной структуры ионита происходит с участием первичных и вторичных аминогрупп, о чем свидетельствует исчезновение

или понижение их концентрации. В состав анионитов входят также и третичные аминогруппы. Концентрация четвертичных аминогрупп незначительна, что подтверждается низкой обменной емкостью до 0,1 н. раствора NaCl .

Показателями качества ионитов являются их химическая и термическая стойкость. Поэтому эти исследования проводили на образцах в OH -форме. Термическую стойкость в воде определяли по потере емкости и изменению набухаемости анионитов после 48 час. обработки на кипя-

Таблица 6

Ионообменные характеристики анионитов на основе хлорметилированного дифенилоксид-формальдегидного олигомера

Аминирующий агент	СОЕ (мг-экв/г) по 0,1 н. растворам		Удельный объем (мл/г) в форме		Насыпной вес, г/мл	Плотность ионита (г/мл) в состоянии		Механическая прочность, %
	HCl	NaCl	OH	Cl		гидратированном	негидратированном	
ПЭПА	6,75	0,19	4,50	3,90	0,34	1,41	0,34	97,3
ПКПА	3,96	0,10	3,40	3,00	0,29	1,11	0,31	100,0
ПЭИ	7,75	0,97	3,62	3,50	0,42	1,21	0,26	96,8
ГМДА	2,64	0,34	2,60	2,40	0,37	1,36	0,41	89,5

Таблица 7

Емкость анионита в OH -форме по различным функциональным группам

Анионит на основе амина	СОЕ, мг-экв/г					
	по 0,1 н. растворам		по аминогруппам			
	HCl	NaCl	третичные	вторичные	первичные	сумма
ПЭПА	7,93	1,19	7,85	0,17	—	8,02
ПЭИ	7,86	0,09	1,68	5,87	0,31	7,86
ПКПА	2,21	0,09	1,10	0,41	—	1,51
ГМДА	4,76	0,36	4,08	0,42	0,26	4,76

Таблица 8

Термическая устойчивость анионитов в воде (48 час., 100°)

Анионит на основе амина	СОЕ, мг-экв/г				Удельный объем, мл/г		Потери СОЕ, (%) по	
	исходная		после контакта		исходный	после контакта	HCl	NaCl
	по HCl	по NaCl	по HCl	по NaCl				
ПЭПА	8,75	0,16	8,01	0,14	3,08	3,63	8,5	12,5
ПЭИ	7,75	1,02	7,13	0,95	3,94	3,75	8,0	6,8
ПКПА	3,91	0,13	3,72	0,12	2,82	2,96	5,1	8,5
ГМДА	3,04	0,23	2,84	0,19	2,65	2,85	6,5	8,6
АВ-18 [28]	2,30	0,22	1,77	0,13	—	—	23,1	40,9
ЭДЭ-10П [28]	7,78	0,88	7,60	0,63	—	—	2,41	28,4

щей водяной бане. Полученные данные (табл. 8) свидетельствуют о том, что термоустойчивость в воде определяется природой аминогрупп.

Согласно литературным данным [29, 30], возможны два механизма термической деструкции анионитов: деаминирование и деградация

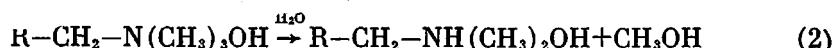


Таблица 9

Химическая устойчивость ионитов: СОЕ, мг-экв/г (A), удельный объем, мл/г (B)

Анионит на основе амина	Характери- стики исход- ных ионитов		Характеристики ионитов после контакта с растворами						Сохранение СОЕ после обработки, %		
	A	B	5 н. H ₂ SO ₄		5 н. NaOH		10% H ₂ O ₂		5 н. H ₂ SO ₄	5 н. NaOH	10% H ₂ O ₂
			A	B	A	B	A	B			
ПЭПА	8,75	3,08	8,58	3,51	8,64	3,46	8,11	3,93	98,1	98,3	92,5
ПЭИ	7,75	3,94	7,64	3,88	7,12	3,87	6,84	3,61	98,3	92,0	88,5
ПКПА	3,91	2,82	3,87	2,75	3,68	2,83	3,85	3,04	99,5	94,2	93,3
ГМДА	3,04	2,62	2,92	2,44	2,94	2,71	2,93	2,01	95,5	97,1	96,5
AB-17ч [31]	4,57	—	4,08	—	4,16	—	2,47	—	89,3	91,1	51,8
АН-18 [31]	4,67	—	3,84	—	3,92	—	3,52	—	82,2	83,9	75,4
ЭДЭ-10П [31]	8,05	—	8,02	—	8,02	—	3,24	—	99,7	99,7	40,2

Согласно первой схеме, процесс деструкции сопровождается полной потерей емкости с образованием неионогенной спиртовой группы. Второй путь предполагает превращение высокоосновных групп ионита в низкоосновные. Полная обменная емкость во втором случае может и не изменяться, хотя потери высокоосновных групп могут быть велики. Обычно в случае АВ-17 имеет место одновременно деаминирование и деградация.

В данном случае анионит на основе ПЭПА и ПЭИ характеризуется частичной потерей как полной обменной емкости, так и емкости по высокоосновным группам (8,5 и 12,5% для ПЭИ; 8,8 и 6,8% для ПЭИ). Очевидно, анионит подвергается, как деаминированию, так и разложению. Дополнительным подтверждением процесса деаминирования может служить щелочная реакция среды после термообработки. По данным работы [28], анионит АВ-18 в ОН-форме за 48 час. при 100° теряет ~23% полной обменной емкости и примерно 40,9% обменной емкости по высокоосновным группам, которые для сравнения представлены в табл. 8.

Аниониты на основе ГМДА и ПКПА при термообработке в данных условиях не теряют полной обменной емкости, однако значительно уменьшается емкость по сильноосновным группам. По-видимому, здесь имеет место понижение основности функциональных групп анионита.

Кроме изменения состава функциональных групп при термообработке, в некоторых случаях идет процесс изменения структуры полимерного каркаса, проявляющейся в изменении удельного объема набухших анионитов. Это явление может быть вызвано, с одной стороны, процессами структурирования, с другой – изменением гидратации ионогенных групп.

Не менее важным показателем качества ионита является химическая устойчивость, которую характеризовали по изменению полной обменной емкости после обработки 5 н. растворами H₂SO₄ и NaOH (0,5 часа на кипящей водяной бане) и 10%-ным раствором перекиси водорода (48 час. при комнатной температуре). Полученные результаты представлены в табл. 9.

Изменения обменной емкости для синтезированных ионитов при контакте с кислотами и щелочью не превышают 10%, что свидетельствует об относительной стойкости анионита к этим средам. Химическая стойкость анионитов по отношению к раствору перекиси водорода несколько ниже (10–12%). В ряде случаев наблюдается заметное увеличение величин обменной емкости по сравнению с ее исходным значением. Увеличение обменной емкости при обработке агрессивными растворами мо-

жет быть [31] вызвано вымыванием низкомолекулярных компонентов, в результате чего облегчается доступ к активным группам, а это способствует более полному ионному обмену. С другой стороны, обработка растворами кислоты и щелочи при повышенной температуре, а перекисью — при комнатной вызывает более сильное набухание сорбента [32]. В результате раствор проникает к ионобменным группам, не участвовавшим ранее в ионном обмене. В исследуемом случае более вероятен второй вариант. Незначительное изменение удельного объема смол указывает на устойчивость полимерной матрицы.

Комплексообразующие свойства полифункциональных анионитов. Известно [33–36], что аниониты, синтезированные на основе полiamинов, при определенных условиях образуют комплексные соединения с некоторыми катионами переходных металлов. Результаты исследований показали, что синтезированные нами иониты эффективно сорбируют из растворов ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} .

Для установления состава и прочности образующихся при этом комплексов было использовано потенциометрическое титрование анионитов в отсутствие и при наличии ионов металла-комплексообразователя. Титрование проводили 0,1 н. раствором HCl в присутствии хлорида натрия при 20° .

Для расчета констант устойчивости комплексных соединений по уравнению Гендерсона — Гассельбаха определяли константы диссоциации активных групп ионита. По кривым титрования строили график зависимости $\bar{n} = f \left(p \frac{[AmH^+]}{[H^+]} \right)$ и рассчитывали значения констант устойчивости комплексов.

Образование координационных соединений зависит от ионной силы раствора, природы металла и его концентрации. Изменение ионной силы раствора от 0,1 до 1 приводило к возрастанию сорбции Cu^{2+} , о чем свидетельствует сильный сдвиг кривой потенциометрического титрования (рис. 2). Увеличение концентрации металла от 0,0125 до 0,025 мг-экв/мл повышает комплексообразующие свойства анионита. Чем выше заряд и меньше радиус донорного атома, тем прочнее соответствующий комплекс. Значения констант устойчивости комплексов анионита с различными металлами приведены в табл. 10.

Устойчивость комплексов падает в ряду $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ и находится в полном соответствии с литературными данными о прочности комплексов указанных металлов, координируемых через азот. Комплексообразующие свойства ионитов в значительной степени зависят от рН контактирующего раствора. Для нахождения оптимального значения рН, при котором комплексные соединения наиболее устойчивы, проведены опыты по сорбции металлов на анионитах из 0,5 н. раствора металлов, приготовленных из буферных ацетатно-аммиачных смесей в диапазоне рН от 3 до 6. Максимальное поглощение Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} происходит при рН 3–6. Поглотительная способность анионитов зависит от природы амина. Наблюдается тенденция к уменьшению прочности их комплексов с анионитами в ряду ПЭПА > ПЭИ > ГМДА > ПКПА. Однако природа комплексов, образуемых в их фазе, одинакова. Разница в прочностях

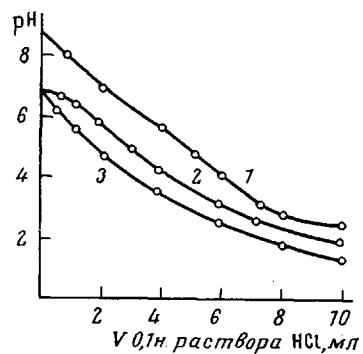


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования анионита на основе олигомера и ПЭПА в отсутствие (1) и присутствии Cu^{2+} при ионной силе раствора 0,1 (2) 1,0 (3)

Таблица 10

Логарифмы констант устойчивости комплексов металлов с анионитами

Анионит на основе амина	СОЕ, мг-экв/г	рK _{cp}	$\lg K_y$ ($n = 1,7$)			
			Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺
ПЭПА	7,93	7,5	10,8	9,63	8,14	7,00
ПЭИ	7,86	7,7	10,13	8,61	6,10	6,80
ПКПА	2,92	7,1	5,15	3,32	3,25	3,00
ГМДА	3,94	6,8	5,20	3,55	3,54	3,42

комплексов катионов с указанными анионитами обусловлена различным соотношением в фазе анионита первичных, вторичных и третичных аминогрупп и различной жесткостью макромолекулярного каркаса.

Таким образом, получены новые полифункциональные аниониты на основе олигомеров дифенилового эфира и формальдегида и полиаминов [37–40], исследованы их строение и свойства. Синтезированные аниониты обладают повышенной химической и термической стойкостью, механической прочностью. Установлено, что они образуют координационные соединения с катионами переходных металлов (Cu, Ni, Co, Mn) и могут быть использованы в практических целях для концентрирования и разделения указанных металлов из их разбавленных растворов.

Авторы выражают искреннюю признательность Д. С. Жук, П. А. Гембцикому и М. И. Якушкину за предоставление образцов полиэтиленамина и поликсилиленполиамина.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Засова, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, П. В. Новосельцев, И. В. Инкина, Пласт. массы, 1972, № 3, 17.
2. А. В. Алферов, А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. М. Лауфер, М. М. Берлин, Ж. прикл. химии, 44, 1595, 1971.
3. И. Ивакуро, Я. Ногути, Японск.пат. 24680, 1972; РЖХим, 1973, 13C787П.
4. M. Imoto, A. Ninagawa, Makromolek. Chem., 97, 163, 1966; 107, 196, 1967.
5. М. Ю. Тихвинская, П. В. Новосельцев, Е. П. Тепеницына, Пласт. массы, 1968, № 1, 20; 1970 № 1, 9.
6. Н. В. Аулова, Э. Д. Арсеньева, В. В. Коршак, М. Б. Фромберг, Ю. В. Жердев, Г. И. Пашенцева, Высокомолек. соед., A16, 1049, 1974.
7. Н. В. Аулова, Э. Д. Арсеньева, М. Б. Фромберг, Т. С. Бебчук, Г. И. Пашенцева, Н. П. Гашникова, Высокомолек. соед., A17, 378, 1975.
8. А. К. Кусаинова, И. И. Карцева, Е. Е. Ергожин, Т. Абдыкалыков, Б. А. Жубанов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 1, 63.
9. Т. Н. Кастрерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластмасс, Госхимиздат, 1963, стр. 111.
10. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 433, 438.
11. А. К. Кусаинова, Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, И. И. Карцева, Изв. АН КазССР серия химич., 1975, № 5, 45.
12. Дж. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 61, 423.
13. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 101.
14. Е. И. Казанцев, В. С. Пахолков, Э. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин, Ионообменные материалы, их синтез и свойства, Свердловск, 1969, стр. 58.
15. Практические работы по физической химии, под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, «Химия», 1967, стр. 142.
16. И. И. Карцева, Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1973, № 2, 31.
17. Н. К. Мощинская, Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида, «Техника», Киев, 1970, стр. 15, 43.

18. V. Jaacks, H. Deibig, W. Kern, Makromolek. Chem., 113, 42, 1968.
19. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1487; 1957, 100, 972.
20. Е. Е. Ергожин, И. И. Карцева, А. К. Кусанинова, 4th Bratislava, IUPAC Conference on Polymers «Modified International polymers their preparation and properties», Bratislava, 1975, p. 17.
21. С. Р. Рафиков, Е. Е. Ергожин, В. И. Артюхин, И. И. Карцева, Л. В. Эмир-Усеинова, Докл. АН СССР, 219, 1379, 1974.
22. Н. А. Платз, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 250.
23. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, Докл. АН СССР, 189, 546, 1969; 203, 343, 1972.
24. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. общ. химии, 38, 1969, 1968.
25. А. К. Кусанинова, Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, И. И. Карцева, Изв. АН КазССР, серия химич., 1976, № 3, 33.
26. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах, «Химия», 1967, стр. 90.
27. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. аналит. химии, 24, 1727, 1969.
28. Н. И. Петрова, М. А. Потапова, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», 1968, стр. 120.
29. Ц. С. Курчхалия, К. М. Салладзе, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 208.
30. Z. Vašiček, J. Stemberg, O. Dufka, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 36, 1817, 1971.
31. К. М. Салладзе, Б. Я. Кельман, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 188.
32. А. С. Конищева, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, «Наука», 1968, стр. 115.
33. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. неорган. химии, 15, 1313, 1970.
34. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. прикл. химии, 44, 2512, 1971.
35. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. аналит. химии, 25, 1069, 1970.
36. В. Д. Копылова, Л. П. Карапетян, Г. Д. Асамбадзе, К. М. Салладзе, Ж. физ. химии, 49, 168, 1975.
37. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, С. М. Иманбекова, Авт. свид. 338534, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 16, 94.
38. Е. Е. Ергожин, С. М. Иманбекова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, М. И. Якушкин, З. А. Любимова, Авт. свид. 405918, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 45, 101.
39. Е. Е. Ергожин, С. Я. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. М. Иманбекова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2609.
40. Е. Е. Ергожин, С. М. Иманбекова, IUPAC International Symposium on Macromolecules, Aberdeen, 1973, F14. 355.