

- шинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
 3. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адрова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.
 4. Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

Институт органической
химии СО АН СССР

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С АМИНОАЛКИЛИДЕНДИФОСФОНАТНЫМИ ГРУППАМИ

Петров К. А., Чазов В. А., Нажитнова Н. В.

В связи с эффективными комплексообразующими свойствами аминоалкилидендиfosfonовых кислот [1] изыскание методов синтеза ионитов на их основе представляет очевидный практический интерес. Одна из возможностей получения подобных ионитов заключается в fosfonилировании трехбромистым fosфором и fosфористой кислотой синтезированного в несколько стадий цианметилированного сополимера стирола [2]. В настоящей работе описывается иной метод, ранее примененный для получения смол с остатками аминоалкилидендиfosfonовых кислот [3], — конденсация ариламиноалкилидендиfosfonовых кислот с формальдегидом и спивающим реагентом (резорцином или фенолом) в щелочной среде. Конденсация начинается уже при смешении реагентов, но для своего завершения (отверждения первоначально образовавшегося геля) требует

**Условия конденсации, выход, состав и полная обменная емкость (ПОЕ) смол
на основе N-ариламиноалкилидендиfosfonовых кислот**

Смола, №	Мономер (M)	Спиваю- щий реа- гент (A)	Мольное соотноше- ние M:A:CH ₂ O	Условия отверже- ния		Найдено, %		ВыхФ, *	ПОЕ, мг-экв/г	NaOH мл
				T°	ВРЕМЯ МИН	N	P			
1	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂	Резорцин	1:4:7	100	75	1,81	5,80	84,1	6,19	
2	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:2:4	100, 150	60	1,65	6,90	57,0	7,32	
3	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂	Фенол	1:4:7	170	60	1,07	5,15	57,8	4,39	
4	C ₆ H ₅ NHCMe(PO ₃ H ₂) ₂	Резорцин	1:4:7	115	60	1,64	6,20	92,2	6,23	
5	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:2:4	100	80	2,46	8,35	75,0	7,13	
6	m-HCONHC ₆ H ₄ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:1:3	100	145	5,70	10,08	70,9	6,65	
7	m-C ₆ H ₄ [NHCH(PO ₃ H ₂) ₂] ₂		1:1:3	100	180	5,03	13,54	7,01	8,35	

* Выход вычислен на основании сопоставления содержания fosфора в исходном мономере и полученной смоле.

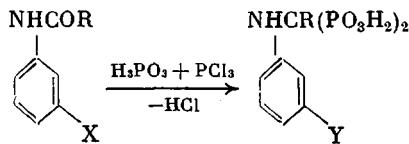
дополнительного нагревания. Условия конденсации, выход, состав и полная обменная емкость полученных смол приведены в таблице.

Эффективность некоторых из полученных смол как ионообменников подтверждается высокими значениями статической обменной емкости по ионам Co²⁺ и Cu²⁺, составляющими, например, для ионитов 2 и 4 (таблица) в H-форме 2,85 (Co²⁺), 2,84 (Cu²⁺) и 3,59 (Co²⁺), 4,40 (Cu²⁺) мг-экв/г в азотнокислых средах при pH~2,0. Синтезированные смолы нерастворимы в органических растворителях (спирте, ацетоне, бензоле и т. п.), устойчивы к действию 5 н. растворов H₂SO₄ и NaOH, но менее устойчивы по отношению к 1 н. раствору HNO₃, что характерно для α -аминоfosfonатных поликонденсационных смол [4]. Существенно

большие значения полной обменной емкости этих смол по сравнению с приведенными выше значениями статической обменной емкости объясняют участием в ионном обмене в первом случае также гидроксильных групп остатков резорцина или фенола.

ИК-спектры полученных смол содержат полосы поглощения при 1590–1600 и 1480–1510 см⁻¹ (фенильное кольцо), 1145–1170 см⁻¹ (P=O), 2100–2800, 1625–1600 см⁻¹ (NH₂⁺), 3400 см⁻¹ (OH). В отличие от фосфорсодержащих мономеров, имеющих две характеристические полосы в области 680–695 и 755–780 см⁻¹ (моно- и 1,3-дизамещенные бензольные кольца) смолы характеризуются одной полосой в области 835–860 см⁻¹ (тетразамещенное бензольное кольцо).

Исходные фосфорсодержащие мономеры – ранее неизвестные ариламиноалкилидендиfosfonовые кислоты получали взаимодействием ацетанилида и формамидов анилина и *m*-фенилендиамина со смесью треххлористого фосфора и фосфористой кислоты (или с продуктом неполного гидролиза треххлористого фосфора)



R=H, Me; X, Y=H, NHCHO; X=NHCHO, Y=NHCH(PO₃H₂)₂

Конденсационные смолы с аминоалкилидендиfosfonатными группами (общая методика). К ариламиноалкилидендиfosfonовой кислоте добавили резорцин или фенол и 20%-ный водный раствор NaOH до pH~10–11. Смесь перемешивали до получения раствора и быстро прибавляли 30–35%-ный раствор формальдегида. Образовавшийся гель измельчали и отверждали при нагревании. Смолу промывали до обесцвечивания фильтрата 1 н. раствором NaOH, водой, 2 н. раствором HCl, снова водой до отсутствия Cl⁻ и этиловым спиртом. Высушенные в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом темно-коричневые или черные смолы использовали для определения элементного состава, химической стойкости, полной и статической обменной емкостей. Использованные соотношения реагентов, условия получения, выход и состав смол приведены в таблице.

N-фениламиноэтилендиfosfonовая кислота. К 27,0 г ацетанилида в 150 мл диоксана прибавляли по каплям 55,0 г PCl₃, 10,8 г воды и смесь нагревали на кипящей водяной бане 4 ч. Затем растворитель отгоняли в вакууме, реакционную массу гидролизовали 100 мл воды. Полученный раствор упаривали и осадок отфильтровывали; выход продукта 11,7 г (21%), т. пл. 199–200°. Найдено, %: N 4,90; P 21,88. C₈H₁₃NO₆P. Вычислено, %: N 4,97; P 22,07.

N-фениламинометилендиfosfonовая кислота. К 24,6 г H₃PO₃ и 36,3 г формамилида прибавляли по каплям 41,2 г PCl₃ и смесь нагревали 1 ч при 70°. Реакционную массу охлаждали и гидролизовали 200 мл воды. Полученный раствор упаривали и отфильтровывали выпавший осадок, который растворяли в 50 мл воды, добавляли раствор 8 г NaOH в 20 мл воды до pH~9, 4 раза промывали 20 мл бензола, упаривали до половины объема и подкисляли 20 мл концентрированной HCl.

Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и ацетоном, высушивали в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Выход 7,4 г (8,3%), т. пл. 140° (с разложением). Найдено, %: N 4,90; P 22,38. C₇H₁₃NO₇P₂ (моногидрат). Вычислено, %: N 4,91; P 21,80.

N-*m*-формамидофениламинометилендиfosfonовая кислота. К расплаву (90–100°) смеси 16,4 г бис-формамида *m*-фенилендиамина и 16,4 г H₃PO₃ при перемешивании добавляли по каплям 27,4 г PCl₃. Реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане 4,5 ч, оставляли на ночь, гидролизовали 50 мл холодной воды при охлаждении. Через 1,5 ч добавляли еще 50 мл воды и отгоняли ее в вакууме. Вязкий остаток выливали в 100 мл этанола, затвердевшую массу быстро размалывали, отфильтровывали, промывали этанолом и эфиром. Выход 27,1 г (82,7%), т. пл. 120° (с разложением). Найдено, %: N 7,82; P 18,10. C₈H₁₆N₂O₆F₂ (дигидрат). Вычислено, %: N 7,81; P 18,00.

***m*-Фенилендиамино-бис-N,N'-метилендиfosfonовая кислота.** Смесь 16,4 г. бис-формамида *m*-фенилендиамина и 49,2 г H₃PO₃ нагревали до 90–100° и к полученному расплаву при перемешивании добавляли по каплям 82,5 г PCl₃. Реакционную массу кипятили 4 ч и оставляли на ночь. Избыток PCl₃ отгоняли в вакууме, остаток гидролизовали 35 мл воды, нагревали 1 ч, дважды добавляли по 100 мл воды и отгоняли ее в вакууме. К полученной вязкой массе добавляли 200 мл этанола, отфильтровывали осадок, промывали его этанолом и эфиром, высушивали в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Выход 40,8 г (89,4%), т. пл. 110° (с разложением). Найдено, %: N 5,98; P 26,95. C₈H₁₆N₂O₁₂P₄. Вычислено, %: N 6,14; P 27,20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И., Медведев Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомино М. В. Успехи химии, 1974, т. 43, № 9, с. 1554.
2. Рогожин С. В., Даванков В. А., Бельчич Л. А., Кабачник М. И., Медведев Т. Я., Попликарпов Ю. М. А. с. № 316704 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1971, № 30.
3. Петров К. А., Трецалана Л. В., Чижов В. М., Нестерчук А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1540.
4. Петров К. А., Чазов В. А., Ерохина Т. С., Чернобровкина Л. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1938.

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

УДК 541.64 : 532.77 : 547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦИДИРОВАННОЙ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

*Мясникова Л. И., Рябоконь Н. В., Емельянов Д. Н.,
Хин Н. Н., Егорова Е. В.*

Водорастворимые полимеры широко используют в нефтедобывающей промышленности. Так, для ограничения водопритоков в нефтяные скважины и для увеличения нефтеотдачи пластов используют растворы поликариламида, гидролизованного ПАН, простых эфиров целлюлозы [1–3]. Применение полимеров для указанных целей обусловлено способностью их быстро структурироваться в присутствии ионов поливалентных металлов или путем взаимодействия с модификаторами различного типа [4–6]. Поведение подобных композиций при эксплуатации в значительной сте-

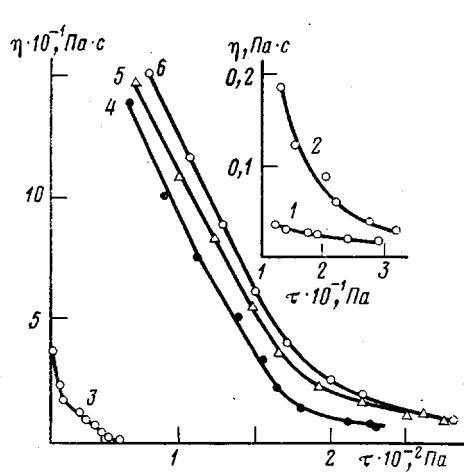


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ 1%-ного раствора ГОЭЦ. Содержание соли хрома 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4), 1,7 (5), 2,0 вес.% (6)

Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига τ от продолжительности деформирования 1%-ного раствора ГОЭЦ, структурированного 1,7% соли хрома. Скорость сдвига $\dot{\gamma} = 2,7$ (1), 4,5 (2), 13,5 (3), 24,3 (4) и $72,9 \text{ с}^{-1}$ (5)

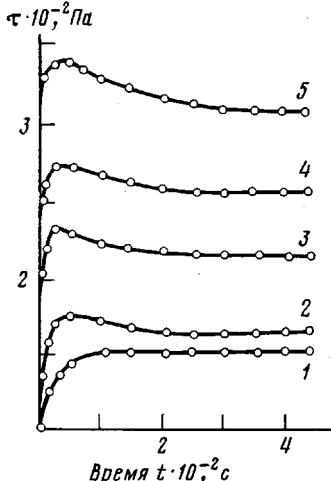


Рис. 2

пени определяется их реологическими свойствами, характеризуемыми показателями вязкоупругости, прочности и высокоэластичности растворов, которые обусловлены интенсивностью межмакромолекулярного взаимодействия и образованием структурной сетки в объеме. Основными факторами, влияющими на вязкость структурированных растворов, являются концентрация полимера и структурирующей добавки, температура и pH