



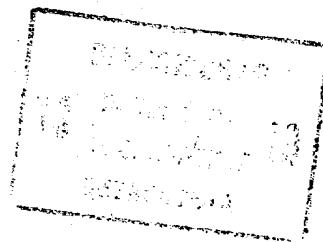
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1038346 A

(50) С 08 G 14/06; С 08 J 5/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 2930301/23-05.
(22) 05.06.80
(46) 30.08.83. Бюл. № 32
(72) Н.М. Кругликова, В.А. Вакуленко,
И.Ш. Каплун, А.В. Завьялов и А.А. Круг-
ликов
(53) 661.183.123(088.8)
(56) 1. Патент США № 2703792,
кл. 260-54, опублик. 1955.
2. Патент ФРГ № 972626,
кл. 85 в 1/20, опублик. 1959.
3. Заявка ФРГ № 2450541,
кл. С 08 G 8/20, опублик. 1975.
4. Авторское свидетельство СССР
№ 168430, кл. С 08 G 75/10,
1962 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРО-
НОБМЕННЫХ СМОЛ сульфированием фе-
нола и вещества, способного к обра-
тимым окислительно-восстановитель-
ным реакциям, с последующей сокон-
денсацией полученного продукта
с формальдегидом, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью повыше-
ния статической восстановительной
емкости, в качестве вещества, спо-
собного к обратимым окислительно-
восстановительным реакциям, исполь-
зуют п-фенилендиамин.

(19) SU (11) 1038346 A

Изобретение относится к получению поликонденсационных смол, а точнее к получению поликонденсационных смол, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, предназначенных преимущественно для использования в углеграфитовой промышленности в качестве каталитической добавки, улучшающей качество графитированных электродов, а также для обескислороживания воды и получения перекиси водорода.

Известен способ получения смол, способных к реакциям окисления-восстановления, соконденсацией с фенолом и формальдегидом гидрохинона [1].

Недостаток смол - малая набухаемость вследствие малого содержания в матрице фиксированных ионогенных групп, а значит, и малая статическая восстановительная емкость (1,5-2,0 мг-экв/г).

Известен способ получения смол для извлечения кислорода из воды, способных к образованию при окислении п- или о-хиноидных структур и к регенерации. Указанные смолы получают конденсацией формальдегида с фенолами, аминифенолами, фениленполиаминами или их производными, содержащими на менее двух аминогрупп или гидроксильных групп в п-или о-положении [2].

Недостатком способа является незначительное количество фиксированных ионогенных групп, что приводит к низкой набухаемости и невысокой статической восстановительной емкости.

Известен также способ получения гранулированного редоксита (электронообменника), получаемого поликонденсацией формалина, пирокатехина и ароматического диамина. Редоксит получают поликонденсацией смеси формалина, пирокатехина и ароматического амина в дисперсионной инертной среде, содержащей спирты с числом атомов углерода от 3 до 20, при 70°C в течение 2 ч с последующей отмывкой ацетоном и сушкой на воздухе или в вакууме при 100°C [3].

Однако незначительное количество фиксированных на матрице ионогенных групп также приводит к невысокой статической восстановительной емкости смолы. Кроме того, грануляция смолы в смеси спиртов и последующая отмывка ацетоном вызывает резкое снижение технико-экономических показателей процесса, а применение в производстве смол растворителей вызывает повышенную пожароопасность процесса.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения электронообменных смол соконденсацией с формальдегидом предварительно сульфиро-

ванных фенола и гидрохинона или пирокатехина. Наличие в матрице фиксированных сульфогрупп вызывает увеличение набухаемости (до 2,2 - 2,3 мл/г) и статической восстановительной емкости (3-3,5 мг-экв/г) [4].

Однако для практического применения необходимы электронообменники с более высокими показателями набухаемости и восстановительной емкости.

Цель изобретения - повышение статической восстановительной емкости.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения электронообменных смол сульфированием фенола и вещества, способного к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, с последующей соконденсацией полученного продукта с формальдегидом, в качестве вещества, способного к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, используют п-фенилендиамин.

Первый этап процесса заключается в сульфировании фенола и п-фенилендиамина, для чего в реактор загружают расчетное количество 95%-ной серной кислоты, расплавленного фенола и п-фенилендиамина. Сульфирование проводят при 75-80°C в течение 2 ч. После охлаждения реакционной массы до 30-35°C в реактор приливают расчетное количество 37%-ного формалина. После перемешивания при 55-60°C реакционную массу сливают в камеру отверждения для проведения процесса поликонденсации при 70-110°C в течение 24-28 ч.

Полученный продукт дробят и промывают обессоленной водой до отсутствия в промывных водах серной кислоты и низкомолекулярных продуктов. По окончании промывки смолу сушат до требуемой влажности. Полученная по предлагаемому способу смола обладает более высоким по сравнению с прототипом удельным объемом (3,6 - 4,0 мл/г) благодаря наличию в структуре полимерной матрицы как аминогрупп, так и сульфогрупп. Это обеспечивает высокие кинетические свойства и увеличение восстановительной емкости до 5-6 мг-экв/г. Полученная смола обладает при использовании в углеграфитовой промышленности лучшими по сравнению с прототипом каталитическими свойствами, способствующими улучшенному структурообразованию при графитизации электродов, благодаря чему значительно улучшается их качество: термостойкость электродов повышается с 4200 до 4700 Вт, коэффициент термического расширения снижается с 1,75 до 1,55°C, рабочая плотность тока на электродах повышается на 10-12%.

Предлагаемый способ обеспечивает получение электрообменных смол, обладающих одновременно окислительно-восстановительными и ионообменными (катионообменными и анионообменными) свойствами. Такие смолы могут использоваться как электрообменники или иониты, или для обеих целей одновременно.

Пример 1. В реактор загружают 107 вес.ч. 95%-ной серной кислоты, при работающей мешалке вводят 21,6 вес.ч. п-фенилендиамина и 28,2 вес.ч. расплавленного фенола. Сульфирование проводят при 75-80°C в течение 2 ч, затем реакционную смесь охлаждают до 30-35°C и в реактор приливают 73 вес.ч. 37%-ного формалина. Далее массу перемешивают при 55-60°C в течение 10-15 мин и сливают в камеру отверждения. Поликонденсацию проводят при 70-100°C в течение 26-28 ч, после чего смолу дробят и отмывают обессоленной водой до отсутствия в промывных водах серной кислоты и низкомолекулярных продуктов.

По окончании промывки смолу сушат до влажности 15 ± 5%.

Электрообменная смола имеет следующую характеристику:

Статическая восстановительная емкость, мг-экв/г	6,2
Удельный объем, мл/г	4,4
Содержание серы:	
Вычислено, %	16,26.
Найдено, %	15,85.

Пример 2. В реактор загружают 107 вес.ч. 95%-ной серной кислоты, при работающей мешалке вводят 10,8 вес.ч. п-фенилендиамина и 37,6 вес.ч. расплавленного фенола. Сульфирование проводят при 75-80°C в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до 30-35°C и в реактор приливают 73 вес.ч. 37%-ного формалина. Далее массу перемешивают при 55-60°C в течение 10-15 мин и сливают в камеру отверждения. Поликонденсацию проводят при 70-100°C в течение 26-28 ч. Далее смолу дробят, отмывают обессоленной водой при комнатной температуре до отсутствия в промывных водах кислоты и низкомолекулярных продуктов и сушат аналогично примеру 1.

Свойства полученного продукта:

Статическая восстановительная емкость, мг-экв/г	5,2
Удельный объем, мл/г	4,0
Содержание серы:	

Вычислено, %: 11,06.

Найдено, %: 11,42.

Пример 3. В реактор загружают 107 вес.ч. 95%-ной серной кислоты, при работающей мешалке вводят 9,2 вес.ч. п-фенилендиамина и 40,0 вес.ч. расплавленного фенола. Сульфирование проводят при 75-80°C в течение 2 ч; затем реакционную массу охлаждают до 30-35°C и в реактор приливают 73 вес.ч. 37%-ного формалина. Массу перемешивают при 50-60°C в течение 10-15 мин и сливают в камеру отверждения. Поликонденсацию проводят при 70-100°C в течение 26-28 ч, после чего смолу дробят и промывают обессоленной водой до отсутствия в промывных водах серной кислоты и низкомолекулярных продуктов. По окончании промывки смолу сушат аналогично примеру 1.

Электрообменная смола имеет следующую характеристику:

Статическая восстановительная емкость, мг-экв/г	4,6
Удельный объем, мл/г	3,8
Содержание серы:	
Вычислено, %	10,19
Найдено, %	10,07

Пример 4. В реактор загружают 107 вес.ч. 95%-ной серной кислоты, при работающей мешалке вводят 21,6 вес.ч. п-фенилендиамина и 28,2 вес.ч. расплавленного фенола. Сульфирование проводят при 75-80°C в течение 2 ч, после чего реакционную массу охлаждают до 30-35°C и в реактор приливают 73 вес.ч. 37%-ного формалина, массу перемешивают при 55-60°C в течение 10-15 мин и сливают в камеру отверждения.

Поликонденсацию проводят при 90-110°C в течение 24-26 ч, после чего смолу дробят и промывают обессоленной водой до отсутствия в промывных водах серной кислоты и низкомолекулярных продуктов. По окончании промывки смолу сушат до влажности 15%.

Электрообменная смола имеет следующую характеристику:

Статическая восстановительная емкость, мг-экв/г	5,8
Удельный объем, мл/г	4,2
Содержание серы:	

Вычислено, % 13,96
Найдено, % 13,85

Пример 5. В реактор загружают 107 вес.ч. 95%-ной серной кислоты, при работающей мешалке вводят 9,2 вес.ч. п-фенилендиамина и

40,0 вес.ч. расплавленного фенола. Сульфирование проводят при 75-80°C и в реактор приливают 73 вес.ч. 37%-ного формалина. Массу перемешивают при 55-60°C в течение 10-15 мин и сливают в камеру отверждения. Поликонденсацию проводят при 95-110°C в течение 24-26 ч, после чего смолу дробят и промывают обессоленной водой до отсутствия в промывных водах серной кислоты и низкомолекулярных продуктов. По окончании промывки смолу сушат аналогично примеру 1.

Электронообменная смола имеет следующую характеристику:

Статическая восстанови- тельная ем- кость, мг-экв/г	4,7
Удельный объем, мл/г	3,6

Содержание серы:

Вычислено, % 7,31

Найдено, % 7,6.

Технико-экономические преимуще-
ства предлагаемого способа получения
электронообменных смол по сравнению
с известным состоят в получении
материала с более высокой восстано-
вительной емкостью и лучшими структу-
рообразующими свойствами, что поз-
воляет сократить количество электро-
нообменника, вводимого в состав элек-
тронной шихты, уменьшить удельный рас-
ход электродов при выплавке стали.

15 Кроме того, применение вместо до-
рогостоящих и дефицитных гидрохинона
или пирокатехина п-фенилендиамин
обеспечивает снижение стоимости элек-
тронообменника, получаемого по пред-
лагаемому способу, и достижение зна-
чительного экономического эффекта.

Редактор А. Курах Составитель Г. Русских Корректор В. Бутяга
Заказ 6140/25 Тираж 494 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4