

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛАБОУСНОВНОГО АНИОНИТА****Юлдашев Алишер Алимджанович**

самостоятельный соискатель, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 36
E-mail: alisher_prof@mail.ru

Муталов Шухрат Ахмаджанович

д-р хим. наук, доцент, ректор, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 36
E-mail: txti_rektor@edu.uz

Назирова Рано Агзамовна

д-р техн. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 36

Турсунов Тулкин Турсунович

к. х. н., профессор, заведующей кафедры, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

Бердиева Малика Ибодуллоевна

д-р философии по техническим наукам, старший преподаватель,
Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 36
E-mail: berdievami@gmail.com

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF WEAK BASIC ANIONITE**Alisher Yuldashev**

independent researchers of Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi Str., 36

Shuxrat Mutalov

Doctor of Chemical Sciences, docent (Associate Professor), Rector of Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi Str., 36

Rano Nazirova

Doctor of Engineering Sciences, Professor of Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi Str., 36

Tulkun Tursunov

Candidate of chemical sciences, Professor, Tashkent chemical-technological institute,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi St., 32

Malika Berdieva

Doctor of philosophy PhD technics, senior teacher of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi St., 36

АННОТАЦИЯ

Поликонденсацией меламин и фурфурола в присутствии дифениламина получен новый слабоосновный анионообменник. Исследованы сорбционные и обменные способности полученного анионита. Путем применения

потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии определены присутствие и степень диссоциации функциональных групп анионита. На основании проведенных исследований установлена предполагаемая структура полученного анионообменника. Свойства полученного анионита сравнивали с подобными промышленными анионитами поликонденсационного типа.

ABSTRACT

A new weak basic anion exchanger is obtained by polycondensation of melamine and furfural in the presence of diphenylamine. Sorption and exchange capacities of the obtained anionite are investigated. Using the potentiometric titration and IR spectroscopy, the presence and degree of dissociation of the anionite functional groups have been determined. Based on carried out research, the expected structure of the obtained anion exchanger is established. Properties of the obtained anionite have been compared with similar industrial anionites of a polycondensation type.

Ключевые слова: сорбция, анионит, обменная емкость, кислота, степень диссоциации, механическая прочность, набухаемость, кривая титрования, активные группы.

Keywords: sorption; anionite; exchange capacity; acid; dissociation degree; mechanical strength; swelling capacity; titration curve; active groups.

Введение. Широкие возможности для синтеза анионитов открывает реакция поликонденсации. При получении ионитов этого типа процесс образования пространственной структуры и введение ионогенных групп протекает в одну стадию. В качестве веществ, содержащих ионогенные группы, применяют различные амины (мочевина, гуанидин, меламин, полиэтиленполиамин, этилендиамин и др.) Аминогруппы содержатся в каждом из этих соединений, и процесс изготовления сорбентов сводится к приданию этим соединениям прочности и нерастворимости, т. е. превращению их в высокомолекулярные соединения сетчатой или пространственной структуры. Поликонденсацией меламина и фурфурола в присутствии дифениламина авторами получен слабоосновный анионит. Важное значение имеет исследование физико-химических и механических свойств ионитов, позволяющих определить области применения, преимущества и недостатки синтезированных ионитов. С другой стороны, физико-химические исследования ионитов позволяют определить пути модификации некоторых свойств ионитов. С этой целью авторами было проведено подробное исследование физико-химических и механических свойств полученного анионита, которые сопоставляли со свойствами про-

мышленных анионитов АН-31, АН-2Ф и ФАН, полученного на основе фурфурола и полиэтиленполиамин [3, с. 95-98]. Также был использован промышленный анионит АН-1, содержащий в своей структуре триазиновое кольцо.

Целью настоящего исследования является такой важный показатель, определяющий физико-химические свойства ионов, как обменная емкость, которую определяли из 0,1 N растворов минеральных кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃), обычно содержащихся в производственных растворах. Аниониты использовали в ОН-форме при соотношении анионит: раствор – 1:100 и продолжительность контакта фаз – 3 суток. Свойства полученного анионита и промышленных анионитов представлены в таблице 1.

Анализ результатов таблицы 1 показывает, что обменный потенциал синтезированного анионита больше зависит от природы иона, чем от природы ионита. Повышение валентности аниона, как и следовало ожидать, благоприятствует замещению гидроксильной группы, отсюда сорбция сульфат-ионов во всех случаях выше, чем хлорид- и нитрат-ионов.

По количеству поглощения исследуемые ионы располагаются в следующей последовательности:



Таблица 1.

Основные свойства анионитов

Показатели	Марка анионита					
	Единица измерения	АН- 2Ф	АН- 31	АН-1	ФАН	Синтезированный анионит
Насыпной вес	г/мл	0,8	0,65	0,87	0,65	0,52
Уд. объем набухшего в воде анионита	мл/г	2,5-3,0	2,8-2,6	2,2-2,5	2,61	2,8-3,0
Статическая обменная емкость по 0,1N р-ру						
Соляная	мг. экв/г	10,6	8,44	3,96	3,84	5,6
Серная		11,0	9,60	4,95	4,93	5,95
Азотная		8,82	9,15	4,17	4,03	5,08
Механическая прочность	%	-	-	60	99	99,8

т. е. при сорбции анионов сильных кислот полученным анионитом, аналогично промышленному, получена закономерность, характерная для слабоосновных анионитов [2, с. 45-48]. По сорбируемости анионов минеральных кислот синтезированный анионит уступает АН-2Ф и АН-31. Очевидно, это можно объяснить присутствием фуранового цикла также в основной цепи полимера, что значительно препятствует подвижности активных групп полученного анионита.

Экспериментальная часть. Для сравнительной характеристики ионитов можно пользоваться кажущимися константами обмена, характеризующими равномерное распределение ионов между твердой фазой и раствором и избирательность поглощения ионов данным ионитом. Значения констант обмена

для анионитов, рассчитанные по уравнению Б.П. Никольского, приведены в таблице 2 [4, с. 450-456]. Из данных таблицы 2 видно, что на всех используемых анионитах имеет место значительная избирательность по отношению к ионам – SO_4^{2-} . Константа обмена у всех испытуемых анионитов возрастает от хлорид-ионов к сульфат-ионам, что характерно для слабоосновных анионитов. В работе также исследована зависимость обменной емкости полученного анионита от рН-среды и исходной формы ионогенных групп с использованием метода потенциометрического титрования (кривые титрования снимали методом отдельных навесок) [5, с. 49-153]. Продолжительность контакта фаз – 7 суток. Результаты потенциометрических исследований представлены на рисунке 1 и в таблице 3.

Таблица 2.

Значение констант обмена анионитов

Анионит	Константа обмена		
	он K_2SO_4	он KNO_3	он KCl
АН-1	5,0	3,26	2,28
ФАН	4,1	2,8	2,4
Синтезированный анионит	10,0	4,58	3,82

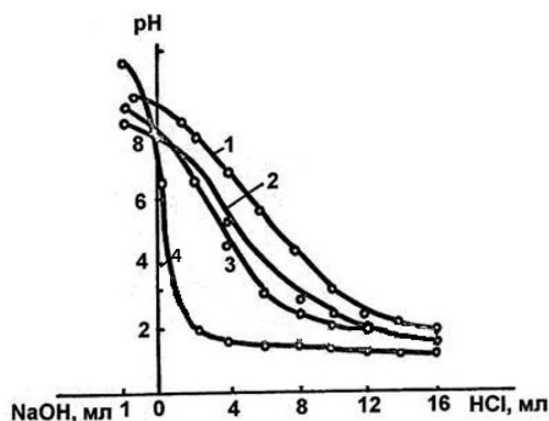


Рисунок 1. Кривые потенциометрического титрования анионитов:
 1 – АН-31; 2 – ФАН; 3 – синтезированный анионит; 4 – теоретическая кривая

Из анализа кривых на рисунке 1 следует, что кривые титрования анионитов на всем протяжении испытаний плавно падают, что определяет их принад-

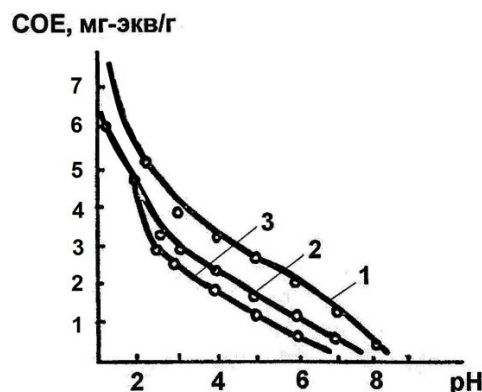


Рисунок 2. Зависимость обменной способности анионитов:
 1 – АН-31; 2 – ФАН; 3 – синтезированный анионит

лежность к группе слабоосновных анионитов. Кажущиеся константы диссоциации ионогенных групп, найденные из кривых титрования по методике [1, с. 70-75], представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты потенциометрических исследований анионита

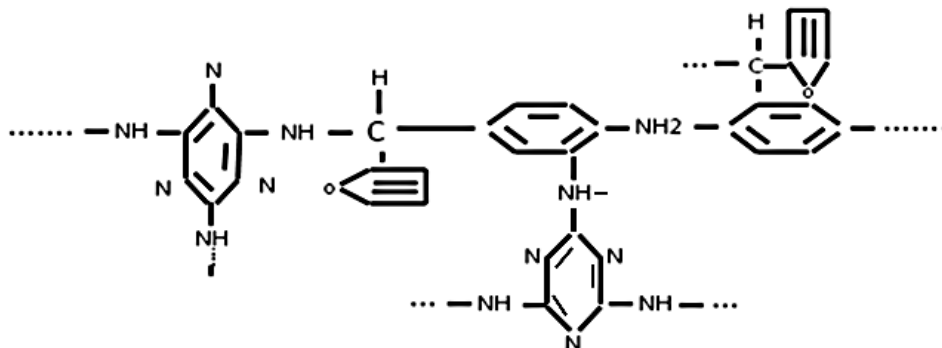
Анионит	Обменная емкость по 0,1 N р-ра HCl, мг экв/г	Обменная емкость найдется кривым титрования, мг экв/г	$\text{pK}_{\text{он}}$
ФАН	3,84	3,92	10,3
АН – 31	8,65	8,78	9,8-10
Синтезированный анионит	5,26	5,20	11,0

Величину обменной емкости по кривым потенциометрического титрования рассчитывали для эквивалентной точки титрования, где все активные группы анионита обменялись на хлор-ион из раствора. Из данных таблицы 3 видно, что величина обменной емкости, полученной из кривых титрования, практически не отличается от обменной емкости анионитов. Сопоставляя значения pK_{OH} и кривые титрования (рисунок 1), можно заметить, что чем дальше в щелочной области простирается начальная ветвь кривой титрования, тем сильнее их активные группы и тем меньше значения pK_{OH} . Кривая титрования полученного анионита пересекает теоретическую кривую при $pH=7,35-7,40$, следовательно, поглощение анионов этим анионитом происходит, в некоторой степени, в слабощелочной среде. Для подтверждения этого на рисунке 2 показана зависимость обменной емкости анионитов от pH -среды. По этим кривым также можно установить характер активных групп, присутствующих в анионите. Анализ кривых (рисунок 2) показывает, что при низких значениях pH обменная емкость анионитов в узком интервале возрастает, достигая предельного значения. Наибольшая сорбция (если взять за минимум величину 2,5 мг экв/г) наблюдается в области $pH=1,6-2,0$ для ФАН, для АН-31 $pH=2,2-3,7$, для полученного анионита $pH=1,6-2,0$.

Резюме. Как видно из кривых (рисунок 2), область максимальной сорбции зависит от силы анионита как основания: чем более слабым основанием

является анионит, тем более кислым растворам соответствует эта область. Полученные данные еще раз подтверждают, что синтезированный анионит относится к слабоосновным. Наличие функциональных групп подтверждали также снятием ИК-спектров полученного анионита и исходных веществ. В ИК-спектре исходного меламина наблюдаются полосы поглощения в области $650-900\text{ см}^{-1}$ и $3500-3000\text{ см}^{-1}$, связанные с валентными колебаниями $-NH_2$ и $-N=$ групп в области 1230 см^{-1} . В спектре полученного анионита также наблюдаются спектры поглощения в области $650-900\text{ см}^{-1}$ и 1150 см^{-1} , связанные с колебаниями NH и $-NH_2$ групп, однако интенсивность этих полос значительно уменьшилась. Полосе поглощения в области 840 см^{-1} соответствует пара замещенного ароматического ядра дифениламина (ДФА) в спектре полученного анионита. Полосы поглощения в области $880, 1012, 1500, 3100\text{ см}^{-1}$, связанные с валентными колебаниями $HC=CH$ -групп фуранового цикла, свидетельствуют о присутствии фурановых циклов в структуре полимера. Отсутствие полос поглощения в области $1670-1695\text{ см}^{-1}$, соответствующих карбоксильной группе фурфуrolа, указывает, что фурфуrol взаимодействует с меламинам и ДФА за счет альдегидной группы.

Таким образом, на основании проведенных исследований предполагаемую структуру синтезированного анионита можно представить следующим образом:



Список литературы:

1. Грисебах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – С. 70-75.
2. Кунин Р., Майерс Р. Ионообменные смолы. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1952. – С. 45-48.
3. Назирова Р.А., Ризаев Н.У., Муслимов Х.И. Метод получения анионита: Авт. свид. СССР № 204580 // Бюллетень изобретений. – 1967. – № 22. – С. 95-98.
4. Никольский Б.И., Парамонова В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и растворами // Успехи химии. – 1939. – № 10. – С. 1535-1538.
5. Тевлина А.С., Зубанова П.Б., Лейкин Ю.А. Лабораторный практикум по химии и технологии ионообменных материалов. – М.: РХТУ, 1972. – С. 149-153.