

March 2019

Polycondensation type anion-exchange polymers

Yuldashev Alisher

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, alisher_prof@mail.ru

Mutalov Shukhrat

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, shuh-gold@mail.ru

Nazirova Rano

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, nazirova.r.a@mail.ru

Tursunov Tulkun

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, ttursunov@umail.uz

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Alisher, Yuldashev; Shukhrat, Mutalov; Rano, Nazirova; and Tulkun, Tursunov (2019) "Polycondensation type anion-exchange polymers," *Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2019* , Article 9.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss1/9>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

POLYCONDENSATION TYPE ANION-EXCHANGE POLYMERS

Alisher YULDASHEV (alisher_prof@mail.ru), Shukhrat MUTALOV (shuh-gold@mail.ru), Rano NAZIROVA (nazirova.r.a@mail.ru), Tulkun TURSUNOV (ttursunov@umail.uz), Khasan MAKHMUDOV
 Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

The influence of the reaction temperature, the ratio of the starting materials, the amount and nature of the solvent and other factors on the polycondensation of melamine with furfural in this present work was investigated. The rate of polycondensation reaction of melamine with furfural was studied at 100, 110, 120, 130 °C, the molar ratio of melamine to furfural was constant 1.5:1.0. It was noticed that at a temperature of 100°C the duration of the polycondensation reaction is 17 hours, the exchange capacity of the ion exchanger is 4,0 mEq/g, with an increase in temperature to 120 °C the exchange capacity reaches 4,8-5,0 mEq/g. On the basis of experimental data, the optimal temperature for the reaction of melamine polycondensation with furfural was 120 °C, at which the reaction course was uniform and an anion-exchange polymer formed in 7,5 hours, characterized by good physical, chemical and mechanical properties.

Keywords: melamine, furfural, polycondensation, anion exchange resin, sorption, exchange capacity, ionogenic groups.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ АНИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Алишер Алимджанович ЮЛДАШЕВ (alisher_prof@mail.ru), Шухрат Ахмаджонович МУТАЛОВ (shuh-gold@mail.ru), Рано Агзамовна НАЗИРОВА (nazirova.r.a@mail.ru), Тулкун ТУРСУНОВ (ttursunov@umail.uz), Хасан МАХМУДОВ
 Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

В настоящей работе исследовано влияние температуры реакции, соотношения исходных веществ, количества и природы растворителя и других факторов на процесс поликонденсации меламина с фурфуролом. Скорость реакции поликонденсации меламина с фурфуролом изучали при 100, 110, 120, 130 °C, мольное соотношение меламин к фурфуролу было постоянным 1,5:1,0. Было замечено, что при температуре 100 °C продолжительность реакции поликонденсации составляет 17 часов, обменная емкость ионита 4,0 мг-экв/г, с увеличением температуры до 120°C обменная емкость достигает 4,8-5,0 мг-экв/г. На основании экспериментальных данных за оптимальную температуру реакции поликонденсации меламин с фурфуролом приняли 120 °C, при которой течение реакции равномерное и за 7,5 часов образуется анионообменный полимер, отличающийся хорошими показателями физико-химических и механических свойств.

Ключевые слова: меламин, фурфурол, поликонденсация, анионит, сорбция, обменная емкость, ионогенные группы.

POLIKONDENSATSION ANION-ALMASHINUVCHI POLIMERLAR

Alisher Alimdjaniyovich YULDASHEV (alisher_prof@mail.ru), Shukhrat Axmadjonovich MUTALOV (shuh-gold@mail.ru), Rano Agzamovna NAZIROVA (nazirova.r.a@mail.ru), Tulkun TURSUNOV (ttursunov@umail.uz), Khasan MAKHMUDOV
 Toshkent kimyo-tekhnologiya instituti, O'zbekiston

Reaksiya temperaturasining ta'siri, boshlang'ich materiallarning nisbati, erituvchi miqdori va xarakterining va boshqa omillarning melamin bilan furfurolning polikondensatsiya jarayoniga ta'siri ko'rsatildi. Melaminning furfurol bilan polikondensatsiya reaksiyasi tezligi 100, 110, 120, 130°C da o'rganilib, melaminning furfuroлга mol nisbati 1,5:1,0 ga teng. 100°C haroratda polikondensatsiya reaksiyasining davomiyligi 17 soatni, ionitning almashinuv hajmi 4,0 mg-ekv/g ni tashkil qiladi, haroratni 120°C gacha ko'tarilishi bilan almashinuv hajmi 4,8-5,0 mg-ekv/g ni tashkil etadi. Eksperimental ma'lumotlar asosida melaminning furfurol bilan polikondensatsiyasi reaksiyasi uchun optimal harorat 120°C, unda reaksiyani borishi bir tekis va 7,5 soat ichida yaxshi fizik-kimyoviy va mexanik xossalari bilan ajralib turadigan anion-almashinuvchi polimer hosil bo'ladi.

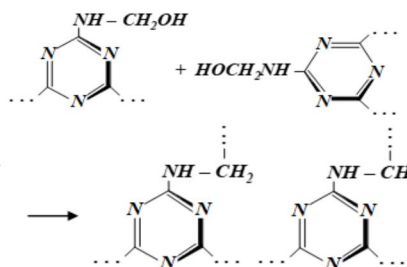
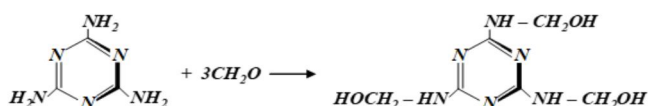
Kalit so'zlar: melamin, furfurol, polikondensatsiya, anionit, sorbsiya, almashinuv sig'imi, ionogen guruhlari.

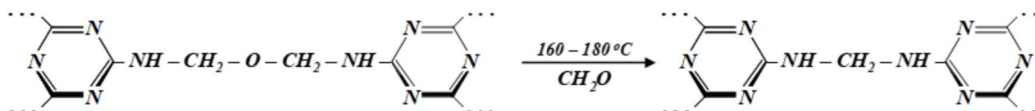
Введение

Ионообменные полимеры широко используются в водоподготовке, теплоэнергетике, гидрометаллургии, металлургии и других производствах. Для удовлетворения нужд этих производств ионообменные полимеры различных марок ввозятся в Узбекистан из стран ближнего и дальнего зарубежья. Несмотря на значительное число исследований, посвященных ионообменному методу извлечения и разделения металлов, решение этой проблемы продолжает оставаться актуальной и первостепенной задачей для гидрометаллургической промышленности. Широкие возможности для синтеза ионообменных полимеров открывает реакция поликонденсации. При получении анионообменных полимеров этого типа процесс образования пространственной структуры и введение ионогенных групп протекает в одну стадию. В качестве веществ, содержащих ионогенные группы, применяют различные амины [1-3]. В качестве сшивающего агента наиболее ча-

сто применяют альдегиды, эпоксидсоединения, галогидметилированные углеводороды [4, 5]. Степень основности анионообменных полимеров в известной мере зависит от строения исходного амина. Органические азотсодержащие соединения, в которых ионогенные группы непосредственно соединены с ароматическим ядром, характеризуются более низкой основностью, сохраняя это свойство и в высокомолекулярном соединении.

Поликонденсацией меламин с формальдегидом в кислой среде получен промышленный анионит АН-1 по следующей схеме:





Химическая стойкость анионита невысокая, так как в структуре анионита имеются эфирные связи. Кроме того, он легко окисляется и обладает заметной растворимостью в воде. Выпускается анионит в виде зерен неправильной формы. Установлено, что анионит АН-1 имеет низкую емкость по отношению к сильно разбавленным минеральным и малодиссоциированным кислотам. Солевые формы легко гидролизуются водой, кинетические свойства невысокие [6, 7]. С целью получения анионита с избирательной способностью к ионам молибдена при высокой термо-химической и механической прочности, нами при получении анионита в качестве сшивающего агента вместо формальдегида был использован фурфурол [8]. Были исследованы результаты закономерностей образования анионообменников путем поликонденсации фурфурола и меламина в присутствии дифениламина (ДФА) [8]. Наличие ароматических ядер дифениламина (ДФА) в структуре анионита в сочетании с гетероциклами фурфурола способствует значительному повышению химической, термической и механической устойчивости ионита [9, 10].

Методы исследования

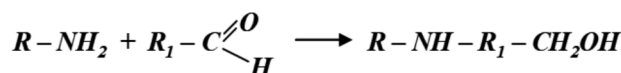
Ввиду того, что при синтезе анионита в качестве главного носителя ионогенных групп был использован меламина, представляло интерес исследование кинетики реакции поликонденсации фурфурола с указанным амином. В связи с поставленной задачей исследовалось влияние температуры реакции, соотношение исходных веществ, количества и природа растворителя и других факторов на процесс поликонденсации меламина с фурфуролом. Меламина при комнатной температуре плохо растворяется в фурфуроле. Для равномерного течения поли-

конденсации реакцию проводили в присутствии растворителей. В качестве последнего были использованы: этиловый, изоамиловый спирты, диметилформамид и другие.

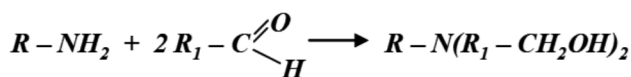
Результаты и обсуждение

Скорость реакции поликонденсации меламина с фурфуролом изучали при 100, 110, 120, 130 °С, молярное соотношение меламина к фурфуролу было постоянным 1,5:1,0. Результаты опытов приведены в таблице 1, рис.1, 2 и 3.

При расчете константы скорости реакции по изменению концентрации фурфурола предполагали, что образование полимера происходит за счет взаимодействия карбонильной группы фурфурола с подвижными водородными аминными группами меламина. При этом первым этапом реакции является образование метилольных производных:



При замещении обоих атомов водорода амина могут образоваться диметилольные производные:



Образовавшиеся таким образом, метилольные производные вступают во взаимодействие друг с другом, отщепляя воду и образуя поперечные мостики, связывающие отдельные молекулы амина. Экспериментальные результаты согласуются с данными ИК-спектроскопических исследований исходных веществ и полученного полимера. Полоса поглощения в области 1670 см⁻¹, соответствующая альдегидной

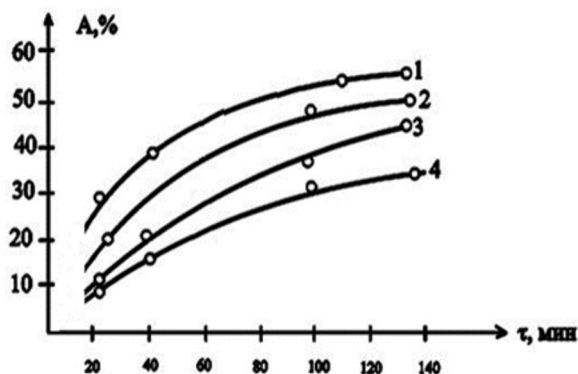


Рис. 1. Степень завершенности (А, %) поликонденсации фурфурола с меламином при различных температурах: 1 – 130°С; 2 – 120°С; 3 – 110°С; 4 – 120°С.

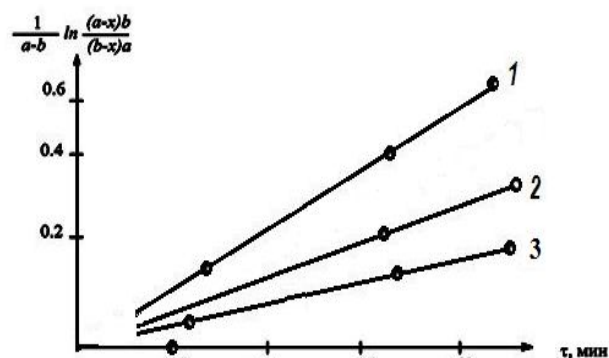


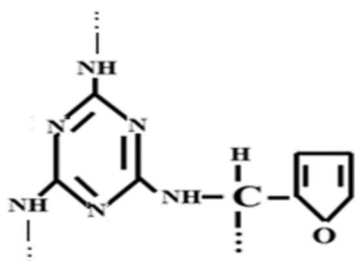
Рис. 2. Изменение логарифма концентраций реагирующих веществ в процессе реакции при различных температурах: 1 – 130°С; 2 – 120°С; 3 – 110°С.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности реакции на свойства анионитов

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Удельный объем набухшего анионита в ОН-форме, мл/г	Статическая обменная ёмкость по 0.1N раствору HCl, мг-экв/г
100	14	3,4	4,6
110	7,5	3,1	4,8-5,0
120	5,5-6	2,9	4,7
130	4,5	2,6-2,7	4,3

группе фурфуrolа, полосы поглощения 1480, 1580, 1150, 650-900 см⁻¹, соответствующие –NH₂ и –NH-группам меламина, по мере увеличения степени превращения полимера уменьшают свою интенсивность. В ИК-спектре полученного полимера почти отсутствуют полосы поглощения, соответствующие альдегидной группе - следовательно, взаимодействие меламина с фурфуrolом происходит за счет взаимодействия карбонильной группы альдегида с подвижным водородом аминогруппы меламина.



На рис. 1 представлена зависимость степени превращения полимера от продолжительности процесса при различных температурах. На основании этих результатов найдена логарифмическая зависимость изменения концентраций реагирующих веществ во времени при различных температурах.

Для расчета применялись результаты, которые соответствовали степени превращения не более 30%. Из рис. 2 видно, что наблюдается линейная зависимость $\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} - \tau$, которая указывает на то, что данный процесс

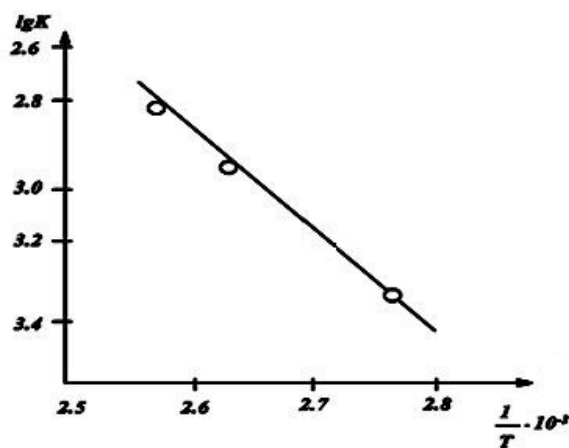


Рис. 3. Зависимость –lgK от 1/T реакции поликонденсации фурфуrolа с меламинам.

может быть отнесен к реакциям, протекающим по уравнению второго порядка. Зависимость константы скоростей от температуры подчиняется уравнению Аррениуса [11, 12].

Энергия активации реакции поликонденсации меламина с фурфуrolом, найденная из приведенной графической зависимости –lgk от 1/T, равна 28 ккал/моль.

Было изучено влияние температуры реакции поликонденсации на свойства анионитов (табл. 1).

Из данных таблицы 1 видно, что при температуре 100 °С продолжительность реакции поликонденсации составляет 17 часов, обменная емкость ионита 4,0 мг-экв/г. С увеличением температуры до 120 °С обменная емкость достигает 4,8-5,0 мг-экв/г, при температуре 130 °С, хотя продолжительность процесса сокращается почти в 4 раза, но одновременно падает величина обменной емкости – 4,3 мг-экв/г, поэтому на основании экспериментальных данных за оптимальную температуру реакции поликонденсации меламина с фурфуrolом приняли 120 °С, при которой течение реакции равномерное и за 7,5 часов образуется анионообменный полимер, отличающийся хорошими показателями физико-химических и механических свойств.

Определено влияние концентрации фурфуrolа на процесс поликонденсации. Опыты проводили при 120 °С при мольном соотношении меламина 1,5; 2,0; 2,5 на моль фурфуrolа. На рис. 4 и 5 приведены степень завершенности реакции от продолжительности при различном соотношении фурфуrolа и меламина, а также зави-

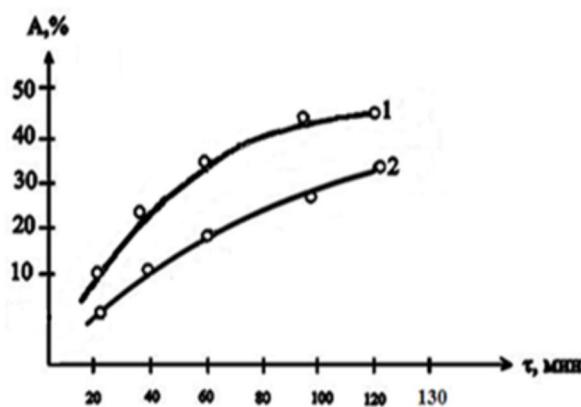


Рис. 4. Степень завершенности (A) поликонденсации фурфуrolа с меламинам при 120 °С. Количество молей фурфуrolа на моль меламина: 1 – 2,0; 2 – 1,5.

Таблица 2

Зависимость свойств анионита от концентрации фурфурола в реакционной смеси

Мольное соотношение меламина к фурфуролу	Статическая обменная емкость по 0.1Nраствору HCl, мг-экв/г	Набухаемость в воде, %	Механическая прочность, %
1,5	3,3 – 3,8	131	96,0
2,0	4,5 – 5,4	165	99,9
2,5	5,8 – 6,0	181	85,0

Таблица 3

Основные физико-химические свойства анионитов

Показатели	Ед. изм.	Анионит на основе меламина, фурфурола и дифениламина	Анионит ФБГ	Анионит ФДГ	АН-1
Влажность	%	-	-	-	15
Статическая обменная емкость по 0.1 N раствору: натрий хлор соляная кислота азотная кислота серная кислота	г/мл	0,6 4,5-5,0 5,08 5,95	- 4,8-5,0 4,6 4,5	- 6,5-7,2 6,2 6,3	0 3,96 4,17 4,95
Удельный объем набухшего анионита в ОН-форме	мл/г	1,6-1,8	2,8	3,8	2,5
Химическая устойчивость. COE по 0,1 N раствору HCl после кипячения анионита в течение 30 минут в: 5 N растворе NaOH 5 N растворе H ₂ SO ₄	мг-экв/л	4,5 4,2	4,5 4,6	6,3 6,4	- -
Термостойкость. COE по 0.1 N раствору HCl после кипячения анионита в воде в течение 20 часов	мг-экв/л	4,8-5,0	4,7	6,4	-

симось константа скорости реакции при 120 °С.

Из рис. 4 и 5 видно, что с увеличением концентрации фурфурола возрастает константа скорости реакции при 120 °С.

Концентрация исходных веществ при синтезе анионита является важным фактором, влияющим на их физико-химические свойства. Использование различных соотношений исходных веществ приводит к получению анионита с различными физико-химическими свойствами. Фурфурол при получении анионита является конденсирующим и сшивающим агентом, поэтому концентрация его в реакционной смеси влияет не только на сшивку, но также и на количественные соотношение

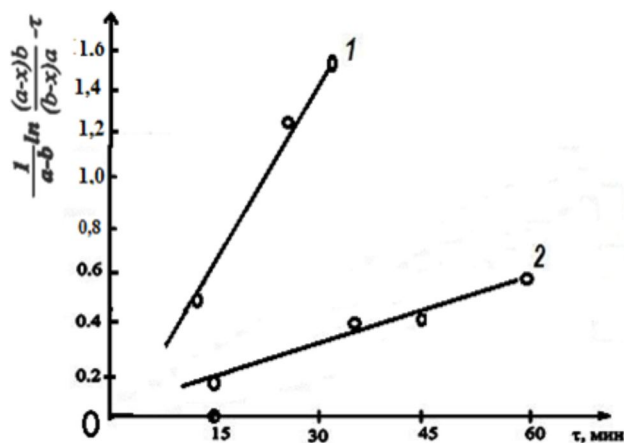


Рис. 5. Изменение логарифма концентрации реагирующих веществ процесса реакции при 120 °С.. Количество молей фурфурола на моль меламина: 1 – 2,0; 2 – 1,5.

активных групп (табл. 2).

Подвижные атомы водорода аминогрупп меламина взаимодействуют с альдегидной группой фурфурола, в результате чего часть исходных первичных групп переходит во вторичные, а вторичные - в третичные. С увеличением количества фурфурола падает величина обменной емкости и набухаемость. При использовании 1:3 мольном соотношении фурфурола к меламину анионит обладает высокой обменной емкостью, однако наблюдается окрашивание раствора кислоты, что можно объяснить частичной растворимостью продукта. Последнее обусловлено неполнотой взаимодействия фурфурола с меламином. Из данных табл. 2 видно, что наиболее оптимальным соотношением фурфурола к меламину является 1,0:2,0 или 1,0:1,5.

Исследование влияния концентрации ДФА (дифениламина) на свойства анионита показало, что увеличение концентрации ДФА в реакционной смеси до 20% молей приводит к уменьшению обменной емкости анионита (до 3,5-3,0 мг-экв/г) и набухаемости. Однако, при этом повышается механическая прочность ионита до 99%. При использовании дифениламина в количестве 15-20% синтезированный анионит обладает достаточно высокой механической прочностью и обменной емкостью по 0,1 N раствору HCl и NaCl 4,5-4,8 мг-экв/г, соответственно. Свойства анионита, полученного в оптимальных условиях, приведены в таблице 3, где для сравнения приведены свойства известных анионитов подобного типа.

Заклучение

Наибольший выход полимера получается при использовании этилового спирта и диметилформамида. Скорость реакции и выход полимера значительно зависят от количества применяемого растворителя. Изучено различное (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5) весовое соотношение растворителя к меламину на продолжительность поликонденсации и свойства анионита. Применение 0,5-0,6 весовых частей растворителя на одну весовую часть меламина приводит к быстрому течению реакции поликонденсации, при этом получается хрупкий полимер с низкой механической прочностью. Увеличение количества растворителя от 1,5 до

2,5 весовых частей приводит к длительному отверждению реакционной массы (100-120 часов). При использовании одной весовой части растворителя и одной весовой части меламина процесс поликонденсации протекает более равномерно и полученный анионит обладает достаточной обменной емкостью и хорошей механической прочностью.

Аниониты с достаточно высокой обменной емкостью, устойчивостью к действию высоких температур и концентрированных растворов кислот и оснований могут быть получены при мольном соотношении меламина к фурфуролу в интервале 1,5-2,0 в течение 3,5 часов, при 120°C в среде диметилформамида.

REFERENCES

1. Lexa D., Johnson I. Occlusion and Ion Exchange in the Molten (Lithium Chloride-Potassium Chloride-Alkali Metal Chloride) Salt + Zeolite 4A System with Alkali Metal Chlorides of Sodium, Rubidium, and Cesium. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2001, vol. 32, no. 3, pp. 429-436.
2. Astapov A.V., Amelin A.N., Peregodov Yu.S. Termokhimicheskoye issledovaniye konkurentnogo kompleksobrazovaniya v sisteme ion nikelya(II)-aminokislota-ionit ANKB-35 [Thermochemical study of competitive complexation in the system ion nickel (II) -amino-acid ionite ANKB-35]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2002, vol. 47, no. 7, pp. 1130-1133.
3. Bogatyrev V.L. Izucheniye sistemy karboksil'nyy H-ionit-voda metodom DTA [Fizicheskaya khimiya poverkhnostnykh yavleniy Study of the system carboxyl H-ionite-water by the DTA method]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2001, vol. 75, no. 7, pp. 1306-1309.
4. Chang M., Lee B.S., Kwak C.-H. Structure, Magnetic and Ion-Exchange Properties of Self-Assembled Triaza-Copper(II)-Oxalate Hybrids Having Nanoscale One-Dimensional Channel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, vol. 6, no 11pp. 3338-3342.
5. Bogatyrev, V. L. Izucheniye sistemy karboksil'nyy N-ionit-voda metodom DTA [Carboxyl H-ionite-water system DTA study]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2001, vol. 75, no. 7, pp. 1306-1309.
6. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Kirillova V.P., Pashkov G.L., Kalyakina O.P. Ionoobmennyye ravnovesiya vol'frama v sisteme ionit-ternokisllye rastvory sulfata natriya [Ion exchange equilibrium of tungsten in the system of ion-sulfuric acid solutions of sodium sulfate]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2000, vol. 74, no. 3, pp. 454-458.
7. Astapov, A. V., Peregodov YU.S., Yenyutina M.V. Temperaturnaya zavisimost' sorbtionnoy yemkosti ionita v sisteme glitsin-nitrat nikelya-ionit ANKB-35 v intervale 298-338 K [Temperature dependence of the sorption capacity of an ion exchanger in the glycine-nitrate system of nickel-ion exchanger ANKB-35 in the range of 298-338 K]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2009, vol. 83, no. 6, pp. 1165-1168.
8. Yuldashev A.A., Mutalov Sh.A., Nazirova R.A., Tursunov T.T., Azimov D.M. Slaboosnovnyye anionoobmennyye polimery [Weakly basic anion-exchange polymers]. *Kimyo va kimyo tekhnologiyasi*, 2018, no.2, pp. 31-33.
9. Kekesi T., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Anion-Exchange Separation in Hydrochloric Acid Solutions for the Ultrahigh Purification of Cobalt. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2001, vol. 32, no. 4, pp. 573-582.
10. PulatovaSh.A., Abdulakhadov V., Tursunov T. Issledovaniye radiatsionnoy stoykosti furanovykh ionoobmennyykh polimerov [Investigation of the radiation stability of furan ion-exchange polymers]. *Uzb. khim. zh.*, 1976, no. 5, pp. 48-51.
11. Chopabayeva N.N., Yergozhin Ye.Ye., Tairova B.T. Kompleksoobrazuyushchiy anionit dlya izvlecheniya geksakloroplatinat-ionov iz vodnykh i solyanokislykh rastvorov [Complexing anion exchange resin for the extraction of hexachloroplatinate ions from aqueous and hydrochloric acid solutions]. *Tsvetnyye metally*, 2007, no. 6, pp. 50-51.
12. Kaznacheev A.V., Khokhlov V.YU., Zartsyn I.D., Selemenev V.F. Vklad khimicheskoy stadii v kinetiku ionnogo obmena dlya trekhkomponentnoy sistemy anionit AV-17-2P v ON-forme-tirozin-triptofan [The contribution of the chemical stage to the kinetics of ion exchange for a three-component anion exchange resin AB-17-2P in OH form-tyrosine-tryptophan]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2001, vol. 75, no. 8, pp. 1500-1503.