УДК 564.48.01

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ ИОНИТОВ

–––––––

STUDY OF THE STRUCTURE AND SELEKTIVING DESIGNED IONITS

Панжиев Улугбек Рустамович
старший научный сотрудник,
Каршинский инженерно-экономический институт
Panzhiyev@mail.ru

Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович
доктор химических наук, профессор,
Ташкентский архитектурно-строительный институт
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе проведены исследования для получения объективной и систематической информации о сорбционно-кинетических свойствах ионитов, полученных на основе фосфорилирования госсиполовой смолы с малыми размерами кристаллических блоков в условиях реализации различных механизмов ионного обмена.

Ключевые слова: ионит, сорбция, сточная вода, очистка, извлечение ионов металлов, водоочистка, кинетика, скорость, фосфорилирование, госсиполовая смола.

Panzhiyev Ulugbek Rustamovich
Senior research associate,
Karshin engineering and economic institute
Panzhiyev@mail.ru

Mukhamedgaliyev Bakhtiyor Abdukadirovich
Doctor of chemical sciences, Professor,
Tashkent architectural
and construction institute
bjd1962@mail.ru

Annotation. In persisting work are organized studies for reception objective and systematic information on sorption-kinetic characteristic ionits, got on base phosphoriling gossypol resins with small size crystalline block in condition of the realization different mechanism ion exchange.

Keywords: ionit, sorption, sewage, clear, extraction ion metal, water treatment, kinetics, velocity, phosphoriling, gossypol resin.

Целью настоящей работы является получение объективной и систематической информации о сорбционно-кинетических свойствах ионитов, полученных на основе фосфорилирования госсиполовой смолы с малыми размерами кристаллических блоков в условиях реализации различных механизмов ионного обмена.

В ходе исследовании нами получены теоретические и экспериментальные зависимости для описания кинетики ионного обмена на гранулированных синтетических ионитах с разной доступностью для ионного обмена объема кристаллитов. Полученные зависимости отражают три разновидности механизмов обмена на уровне кристаллитов: обмен на их поверхности, диффузия ионов в объем кристаллитов и гетерогенная ионообменная реакция с образованием новой фазы. Установлено влияние различных факторов (концентрации, температура, pH раствора, размер гранул) на скорость ионного обмена.

Для исследований были взяты 5 образцов госсиполовой смолы, образующихся на различных масложиркомбинатах, структура которых идентифицирована ИК- и ПМР-спектроскопией [1].

Фосфорилирование госсиполовой смолы проведена с использованием мягких и эффективных способов фосфорилирования. Первым этапом работы явилось изучение фосфорилирования госсиполовой смолы, и лучшие результаты получены при использовании методов переэтирификации фосфитов и фенолиза фосфамидов.

В найденных условиях, т.е. в среде диоксана при температуре 333 ºК, практически все гидроксильные группы фенольной компоненты вступают в реакцию, что следует из определения содержания фосфора в полученном продукте. Исследована кинетика реакции фосфорилирования госсипола и госсиполовой смолы, широко используемых в качестве фосфорилирующего реагента треххлористым фосфором.

Выявлено, что при взаимодействии госсипола и госсиполовой смолы с треххлористым фосфором в интервале температур 278–293 ºК заметных изменений в структуре госсиполовой смолы не наблюдалось, очевидно, в этих условиях реакция между компонентами происходила очень медленно.

В случае проведения реакции при температуре выше 333 ºК наблюдается снижение степени превращения. Самое интересное заключается в том, что продукты реакции, полученные в течение менее 30 мин., представляют собой набухающие гелеобразные структуры. Дальнейшее нагревание приводит к образованию прочных структур. По-видимому, в начальные 30 мин. образуются только продукты фосфорилирования, затем протекает дополнительная реакция сшивания и прочность образующегося полиола возрастает.

На кривых потенциометрического титрования продуктов фосфорилирования наблюдается скачок с pKα кислотности 4,9 для госсипола и 3,1 для госсиполовой смолы. В ИК-спектрах фосфорилированных образцов госсиполовой смолы наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3040 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям гидроксильной группы, также наблюдается полоса поглощения, относящаяся к валентным и деформационным колебаниям новых сигналов в области 2400 см$^{-1}$, характерным для P-H групп, проявляются широкие и интенсивные полосы поглощения в областях 2650 и 2350 см$^{-1}$, относящиеся к фрагментам H-PO. В области 642 см$^{-1}$ сохраняется

полоса поглощения группы CH_2 = CH-. Полученные фосфорилированные производные госсиполовой смолы устойчивы к действию растворов кислот, щелочей и растворителей госсиполовой смолы. Гидролиз промежуточного соединения осуществляли добавлением минимального количества воды в реакционную смесь. В случае образца 2 происходило растворение продукта в реакционной смеси с образованием вязкой массы коричневого цвета. Это обстоятельство приводило к определенным трудностям, связанным с выделением модифицированного продукта. Выделенные фосфорсодержащие продукты госсипола и госсиполовой смолы представляют собой твердые, нерастворимые, трудно растирающиеся вещества коричневого цвета. Разработанные продукты после обработки 5 %-ным водным раствором щелочи для перевода в ОН-форму представляют собой ионообменные смолы, обладающие высокой обменной емкостью и комплексом ценных свойств [2].

В ходе исследований было установлено, что при условиях синтеза ионитов, направленных на получение первичных кристаллитов малого размера, возможно исключить влияние на кинетику ионного обмена стадии стока ионов в твердую фазу, сохраняя при этом высокие значения емкости и селективности ионитов.

Выявлено, что слабосшитые иониты или иониты с низкой плотностью зарядов ведут себя как растворимые полиэлектролиты. Для сильносшитых ионитов с высокой плотностью заряда влияние величины плотности заряда особенно велико, так как в таких ионитах имеются области с широким интервалом изменения локальной плотности заряда. При любой попытке объяснить свойства ионообменных смол необходимо учитывать изменение плотности заряда в ионите, а также существование области с изменяющейся степенью растяжения. Очевидно, в любом ионите имеются области с большим числом поперечных связей и области, в которых число поперечных связей настолько мало, что свойства его в некоторых участках пространства подобны свойствам линейного полимера. Отсюда вытекает несколько следствий. Главным является то, что мера растяжения и сокращения полиола под действием осмотических сил зависит от числа поперечных связей в полиоле, а это значит, что плотность заряда и концентрация электролита будут меняться от одной области к другой. Потенциометрическое титрование в системах, содержащих макроионы, указывает на снижение коэффициента активности катионов водорода вследствие большого электростатического потенциала макроиона. Добавление в систему избытка нейтральной соли приводит к увеличению коэффициента активности катионов водорода до значения, характерного для растворов мономерных кислот. Кроме перечисленных особенностей свойств ионита, необходимо учитывать взаимодействие ионов с водой, т.е. специфическую гидратацию ионов. Если рассматривать группу ионов одинакового размера и строения, то энергию взаимодействия таких ионов можно выразить исходя из силы соответствующих оснований [3].

Имеются определенные экспериментальные доказательства того, что свойства ионитов зависят от пространственной структуры полимера и воды. Проведенные нами исследования подтвердили то, что большое значение при ионном связывании высокой плотности зарядов и малого промежутка между зарядами. При равновесии ионита с концентрированным раствором соляной кислоты уменьшение коэффициента активности электролита в ионите с увеличением числа поперечных связей характеризует увеличение объемной доли областей с большим числом поперечных связей и с высокой плотностью зарядов.

Имеются основания полагать, что в разработанном нами ионите существуют полости, диаметр которых равен нескольким сотням ангстрем, причем такие полости соединены друг с другом каналами с гораздо меньшим диаметром (10 или 20 Å). Существование полостей с низким содержанием органической матрицы доказано также с помощью электронной микроскопии срезов ионитов, «поры» которых заполнены неорганическим осадком, образовавшимся в полностью набухшем ионите. Можно предполагать, что число поперечных связей определяет не только объемную долю областей с низкой плотностью электрических зарядов, но и размеры индивидуальных «пор», ячеек и пустот, которые и создают области с низкой плотностью электрических зарядов.

Таким образом, методами химического, физико-химического и элементного анализов, проведенных нами в университете Keio (Япония), определены основные физико-химические, кинетические параметры процесса ионного обмена ионита, разработанного на основе фосфорилирования госсиполовой смолы, а также некоторые специфические структурно-сорбционные свойства разработанных ионитов.

Литература:

1. Ергожин Е.Е.,Таусарова В.М. Иониты и смолы. – Алма-Ата : Былым, 2015. – С. 289.
2. Мартин Р.Б. Химия ионообменных смол. – М. : Химия, 2014. – С. 289.
3. Гафурова Д.А. Особенности синтеза полифункциональных ионитов и разработка технологии их производства : автореф. дис. … д-ра хим. наук. – Т. : НУУз, 2015. – С. 84.

References:

1. Ergozhin E.E., Tausarova V.M. Ionites and pitches. – Alma-Ata : Bylym, 2015. – P. 289.
2. Martin R.B. Chemistry of ion-exchange pitches. – M. : Chemistry, 2014. – P. 289.
3. Gafurova D.A. Features of synthesis of multifunctional ionites and development of technology of their production: abstract yew. … doctors of chemical sciences. – T. : NUUz, 2015. – P. 84.