

МИНЕСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи
УДК 541.183.12

РАХИМОВА ЛАТОФАТ СОБИРЖОНОВНА
«ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ
МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности
5А850101-Охрана окружающей среды

научный руководитель:

к.ф.н. доц. Турсунов Т.Т.

Работа рассмотрена и допущена

к защите на заседание кафедры

Промышленная экологии

Протокол № « ____ » _____ 2010г

Зав. кафедры

доц. Турсунов Т.Т.

Начальник отдел магистратуры

доц. Абдурахмонов А.К.

Ташкент 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Синтез и исследование амфотерных ионитов	6
1.2 Получение и свойства синтетических ионообменных полимеров на основе фурфурола.....	25
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Исходные вещества и методика синтеза полимера на основе стирола, фурфурола и полиэтиленполиамина	36
2.2 Методика получения амфолита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА	37
2.3 Методы исследования свойств полученного амфолита	38
2.4 Методики определения сорбционных и физико- химических свойств в соответствии с ГОСТом	41
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1 Исследование кинетики поликонденсации анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА.....	52
3.2 Исследование реакции сульфирования анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА.....	53
3.3 Исследование структуры анионита и амфолита на его основе.....	58
3.4 Исследование физико-химических свойств анионита и амфолита.....	61
3.5 Исследование сорбции ионов тяжёлых металлов	65
3.6 Изучение термо-химостойкости полученного анионита и амфолита на его основе.....	71
3.7 Радиационная устойчивость амфолита.....	75
3.8 Механическая прочность полученного амфолита	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	81
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одна из основных задач, стоящих перед экономикой страны, - мобилизация вторичных ресурсов, их более полное и всестороннее использование. Эту задачу нужно рассматривать как составную часть глобальной проблемы охраны окружающей среды, т.к. почти 90% сырья, возобновляемого ежегодно и извлекаемого из недр планеты, идёт в отходы, загрязняющих биосферу. Именно поэтому наше внимание было направлено на поиски путей комплексного использования природных богатств и малоотходной или лучше безотходной технологии с обязательным рациональным использованием вторичного сырья.

В условиях мирового финансово-экономического кризиса, как отмечено в книге И.А.Каримова рациональное использование природных ресурсов, внедрение в производство наукоемких технологий, обеспечивающих комплексность переработки минерального сырья является одной из мер выхода из экономического кризиса [1].

Степень изученности работы. Не смотря на значительное число исследований посвященных ионообменному методу извлечения и разделения металлов, решение этой проблемы продолжает оставаться первостепенной задачей для гидрометаллургической промышленности. В Республике Узбекистан ежегодно возрастает число отраслей народного хозяйства использующих ионообменные полимеры. До настоящего времени иониты ввозятся в Узбекистан из стран СНГ, применение которых сказывается на себестоимости выпускаемой продукции. Кроме того, большинство ввозимых ионитов, особенно поликонденсационного типа, обладают низкими показателями, таких свойств как: химико-термостойкость, механическая прочность и другие, что ограничивает возможности и сферы их применение.

В связи с возрастающей потребностью в Узбекистане к ионообменным полимерам возникает целесообразность создания их

применительно к местным, доступным, дешёвым сырьевым ресурсам, которые базируются на передовой технологии. С экологической точки зрения это в свою очередь имеет важное значение.

Цель работы. Отмеченное и определило постановку данной работы, имеющей целью получение амфолитов с заранее заданными свойствами. Решение поставленной задачи позволило получить амфолит, путём взаимодействия фурфурола и стирола в присутствии полиэтиленполиамина с последующим сульфированием. Полученный амфолит обладает комплексообразующей способностью к ионам цветных и редких металлов при достаточно высокой термо- химостойкости.

Объект и предмет работы. Объектом исследования являются предприятия сельскохозяйственной, хлопкоочистительной и гидролизной промышленности, которые являются богатейшими источниками дешевых, доступных и много тоннажных вторичных продуктов, являющихся основным и перспективным сырьём для получения ионообменных полимеров с улучшенными показателями основных свойств. Предметом исследования являются изучение физико-химических, сорбционных и избирательных свойств по отношению к ионам таких металлов как кальций, магний, медь, никель, кобальт, молибден и другие, имеющих важное значение для развития современной техники нашей республики.

Научная новизна работы. Большой практический интерес представляют производные фурана, в частности фурфурол, для производства которого в нашей республике имеются огромные запасы растительного сырья, в том числе отходы хлопкоочистительной, сельскохозяйственной промышленности, ежегодно возобновляемые благодаря всестороннему развитию сельского хозяйства. Перспективность и обоснованность выбора этого продукта в качестве исходного сырья для создания ионитов обусловлено наличием в его структуре гетероциклического фуранового ядра, которое позволяет получить

ионообменные полимеры с универсальной химо- термостойкостью и механической прочностью.

Научная и практическая значимость результатов работы. В этой связи большой практический интерес представляет поиск новых ионитов, обладающих комплексом ценных показателей. Поэтому исследования последних лет в области создания конкурентно способной продукции направлены на эффективные способы модификации существующих ионитов с целью придания им улучшенных показателей таких основных свойств, как повышенная термо-химостойкость, достаточно хорошие показатели кинетических, сорбционных, и избирательных характеристик. Это в свою очередь решается применением современного подхода при получении продуктов и вопросов рационального использования доступных исходных ресурсов и вторичных продуктов производств.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены и обсуждены на:

- научно-технической конференции ТХТИ «Умидли кимёгарлар 2010», Ташкент-2010;

- республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений», Бухара- 2010.

- международная научно-техническая конференция «Современные техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития», Навои-2010.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка используемой литературы, список опубликованных работ. Содержание работы изложено на 94 страницах текста, содержит 13 таблицы, 7 рисунка. Список литературы включает 119 наименований отечественной и зарубежной литературы.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1 Синтез и исследование амфотерных ионитов

Ионообменные материалы – естественные и искусственные, неорганические и органические, твёрдые и жидкие, практически нерастворимые в воде и других растворителях полиэлектролиты, имеющие в структуре специальные ионогенные группы, способные к реакциям обмена ионов с ионами раствора. Этим понятиям объединяются все иониты, независимо от их природы.

Характерной основной чертой ионообменных материалов является наличие у них ионогенных групп. По характеру этих групп все ионообменные материалы разделяются на катиониты (полимерные кислоты), содержащие кислотные группы, и аниониты (полимерные основания), содержащие основные группы. Катиониты обменивают лишь катионы ионогенных групп на катионы раствора, а аниониты – только анионы. Помимо этих двух групп, существуют амфолиты (амфотерные полиэлектролиты) обладающие свойствами катионитов и анионитов одновременно.

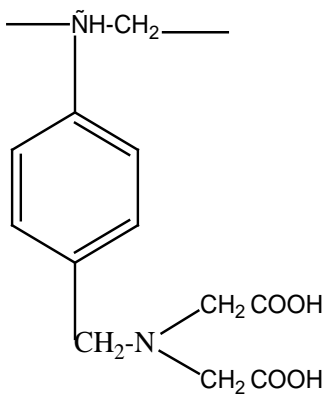
Амфотерные ионообменные смолы обладают большой селективной способностью по отношению к биполярным соединениям, способны к комплексообразованию и одновременному поглощению ионов противоположного знака [2].

Значительная часть селективных ионитов относится к группе амфотерных смол или полиамфолитов, содержащих одновременно кислотные и основные группы. Введение в катионит основных аминогрупп вызвано тем, что атомы азота, образуя с ионами металлов дополнительные координационные связи, способствует увеличению прочности соединения

сорбент-сорбат в результате хелатообразования, а следовательно, и повышению селективности ионита.

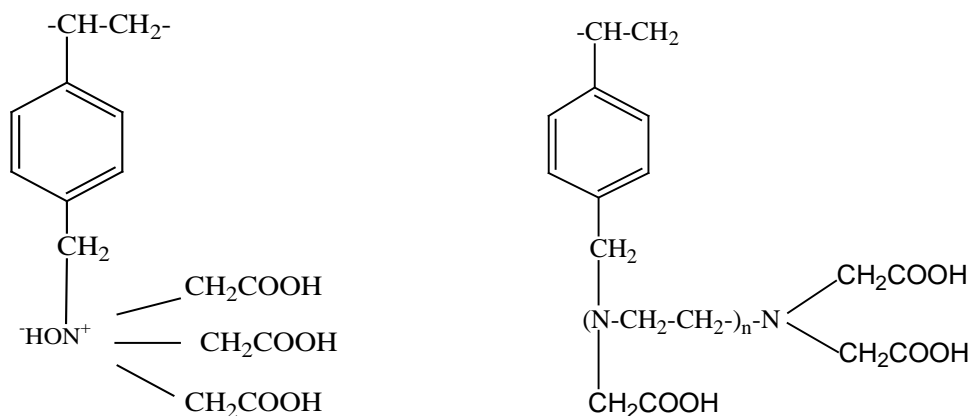
Амфотерные иониты по количеству кислотных групп делятся на три типа: аминмоно-, аминоди- и аминотрикарбоновые смолы. Иониты первого типа получают с разными различными кислотными группами: алкилфосфиновыми, алкилкарбоновыми (уксусная и пропионовыми), ариларсиновыми и др [3].

Иониты с аминодикарбоновыми и аминотрикарбоновыми группами, являются полимерными аналогами широко применяемых в последнее время комплексов этилендиаминтетрауксусной и нитрилтриуксусной кислот. По своим физико-химическим, хелатообразующим, механическим и ионообменным свойствам эти смолы превосходят другие типы селективных ионитов. Выпущены промышленностью первые две хелатные смолы Дауэкс-А-1 и Челекс-100 относятся именно к этой группе хелатных ионитов:



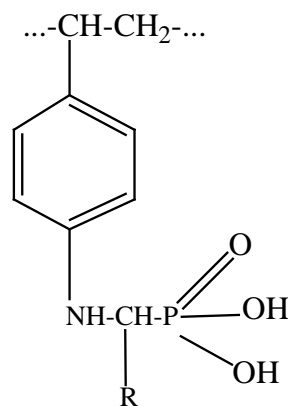
Метилениминодиацетатная группа представляет собой как бы половину молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В литературе описаны иониты, содержащие группы нитрилуксусной кислоты, а также полиэтиленполиуксусных кислот следующего строения:



(при $n=0$ - ионит типа Дауэкс-А-1, при $n=2$ - производное диэтилентриамина и т.д.).

Весьма разнообразны пути синтеза полиамфолитов, содержащих группы α -аминофосфоновых кислот [4]. Такие полимеры могут быть получены по реакции Кабачника—Филдса взаимодействием аминов с альдегидами и диалкилфосфитами. Так, при обработке сшитого полиаминостирола альдегидом и диэтилфосфонатом с последующим гидролизом получают фосфорсодержащие аминокислотные комплексообразующие полимеры следующего строения [5]:



Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. и др. изучали экспериментальные результаты исследования физико-химических и комплексообразующих свойств синтетических полиамфолитов в разбавленном растворе. Показано сходство в поведении полиамфолитов в изоэлектрической точке и полиэлектролитных комплексов. Обсуждаются вопросы комплексообразования полиамфолитов с неорганическими и

органическими ионами, полиэлектролитами и белками. Рассмотрена роль конкурентных взаимодействий в образовании внутри- и межмолекулярных поликомплексов[6].

Авторы [7] изучали процесс образования комплексов двухвалентных ионов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}) с полиметакрилокси-гидроксамовыми кислотами в среде 70%-ного воды при температуре 35°. В качестве комплексообразователя использовали твёрдый N-фенил-, N-м, п-толил-, N-м, п-хлорфенилгидроксамовые кислоты. Определены основные физико-химические свойства сорбентов и определены параметры сорбции ионов в условиях образования комплексов с 2-5-валентным лигандом.

В работе [8] изучен процесс образования макропористого хелатного сорбента на основе продукта взаимодействия поли-4-винилпиридина и ди(2-этилгексил)дитиофосфорной кислоты. Рассмотрен механизм адсорбции поглощения ионов переходных металлов и представлены данные по ионообменному равновесию.

В обзоре [9] рассмотрены свойства и применение ионитов дифоникс, полученных на основе сульфированного сополимера стирола, акриловой и винилфосфоновой кислот. Представлены изотермы сорбции трансурановых элементов, ионов тяжелых и переходных элементов из 0,01-10 М раствора HNO_3 . Обсуждено влияние концентрации ионов, pH и ионной силы среды, а также состояния полимерных матриц на эффект комплексообразования. Рассмотрены некоторые технологические особенности выделения и очистки изотопов металлов на хелатных сорбентах дифоникс.

Авторы [10] изучали адсорбция слабых катионных и анионных полиэлектролитов, в качестве которых использовали полидиметиламиноэтилметакрилат и КМ-целлюлозу, на поверхности амфотерных оксидов типа TiO_2 и Fe_2O_3 . Обсуждены механизм

поверхности ионообменной сорбции полимеров и факторы, влияющие на полноту связывания полиэлектролитов.

Методом тушения люминесценции Изумрудов В. А., Коробко Т. А. изучали конкурентное связывание двух типов анионов - полимерных флуоресцентно меченных полиметакрилатных анионов и поверхностно-активных додецилсульфатных анионов с поликатионами-тушителями, представляющими собой сополимеры 4-винилпиридина и N-этил-4-винилпиридиния различного состава. Показано, что изменение рН раствора и состава сополимерного поликатиона можно эффективно контролировать положение равновесия конкурентной реакции. Результаты работы могут иметь важное значение для моделирования процессов взаимодействия физиологически активных полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов с липидами и липидными бислоями клеточных мембран [11].

Авторами [12] рассмотрен вопрос использования системы для термодиагностики состояния ионитов, применяемых в фармацевтике, водоподготовке, в пищевой и парфюмерной отраслях промышленности с точки зрения применения сорбентов в условиях, исключающих выделение в получаемую продукцию опасных для здоровья человека веществ, возникающих в результате деструкции ионитов. Изучено поведение сильно- и слабоосновных промышленных ионитов с сульфо-, амино- и карбоксильными группами на основе сополимера стирола и акрилатов нагреванием при температуре 130-350° в течение 10 мин с последующей криогенной конденсацией выделившихся органических компонентов при -60° и анализом состава методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Показано, что в продуктах разложения ионитов присутствуют CO₂, HCl и SO₂ при нагревании до 300°, а также бензол, толуол, фенол и замещение стиролы, преобладающие в продуктах разложения ионитов при температурах 300° С.

Булавин А. А., Соцкая Н. В. и др. исследовали электроперенос (ЭМП) ионов никеля и его комплексов с аминокислотой через гетерогенные катионитовые мембраны (ММ) типа МК-40 и гомогенные на основе ароматического ПА с варьируемым содержанием фрагментов с сульфонатной группой. Сравнение электропереноса через гомогенную и гетерогенную мембраны одинаковой природы с близким содержанием фрагментов с сульфонатной группой показывает, что поток ионов никеля через гомогенную мембрану значительно ниже, а уменьшение доли сульфатсодержащего фрагмента в мембране из ароматического ПА приводит к минимизации потоков никеля, т. е. увеличению селективности по однозарядным ионам. Таким образом, гомогенные мембраны могут быть использованы для разделения солей никеля и однозарядных катионов [13].

В работе авторы [14] получают иониты сульфонированием или аминированием хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом или другим сшивающим агентом, полученного в присутствии органического растворителя, например циклогексана. Пример (г). 150 гранул сополимер стирола с 8% дивинилбензола с диаметром частиц 0,3-1,2 мм смешивают с 180 циклогексана, нагревают смесь 20 мин при 83°, добавляют 225 мл 80%-ной H_2SO_4 , нагревают смесь 50 минут при 120°, добавляют 488 мл 99%-ной H_2SO_4 , продолжают нагревание 10 минут при 120° и дополнительно прогревают смесь 3 час при 150°. Получают ионит емкостью 4,6 мэкв/г со 100% сферичного гранул.

Кац Б. М., Длубовский Р. М с сотрудниками изучали ионный обмен катионов меди, свинца, кадмия и марганца на волокнистом ионообменном материале ВИОН КН-1 в натриевой форме. Установлен ряд селективности и определены предельные коэффициенты распределения в системе ионит -

разбавленный водный раствор. Представлены количество химически процесса очистки воды, содержащей ионы меди и свинца [15].

Исследованы кислотно-основные свойства волокнистого комплексообразующего сорбента-полиамфолита ПАН-АН-1, содержащего карбоксильные и третичные аминогруппы. Предложена схема кислотно-основных равновесий сорбента ПАН-АН-1 и определены их константы в широком интервале ионных сил раствора [16].

Жапаргазинова К. Х и другие изучали взаимодействие эпихлоргидрина с никотиномидом, ди- и полиаминами разработали доступный метод синтеза полиамфолитов в одну стадию. Определены оптимальные условия синтеза и физико-химические свойства ионитов [17].

Авторы [18] прививкой глицидилметакрилата на хлопковую ткань с последующим аминированием этилендиамином, а также диметиламиноэтилметакрилата с последующей кватернизацией и акриловой кислоты в присутствии системы тиокарбонат- H_2O_2 получили привитые сополимеры, которые применяли для удаления тяжелых металлов из растворов красителей. Показано, что при фильтрации из растворов красного 6ВЛЛ и оранжевого МГ наблюдалось эффективное удаление бихроматов, а также ионов Cu^{2+} и Co^{2+} .

Юрکشтовичем Т. Л., Капуцкой Ф. Н., Голубом Н. В. проведено сравнительное исследование набухания и кислотно-основных свойств катионита (монокарбоксилцеллюлоза, МКЦ) и амфолита (аминокарбоксилцеллюлоза, АКЦ) в воде и бинарных водно-спиртовых средах. Показано, что особенности набухания и кислотно-основные свойства аминокарбоксилцеллюлоза (АКЦ) в бинарных растворителях в значительной степени обусловлены наличием внутрисолевого взаимодействия между разнополярными функциональными группами целлюлозного амфолита [19].

В работе [20] рассмотрены свойства ионообменной смолы, полученной сополимеризацией диметиламинэтилметакрилата с сополимером акриламида и акриловой кислоты при облучении гамма-излучением до 10 кГр. Получаемый полимер реакции в воде. Его способность к набуханию возрастает с ростом дозы облучения. Ионообменная смола в форме геля имеет высокую обменную способность по отношению к Cu^{2+} .

Методом радикальной полимеризации Шункевич А. А., Маковецкий М. И и др. синтезировали водорастворимые соолигомеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты с итаконовой кислотой и акриламидом, определены их физико-химические характеристики. Показано, что синтезированные соолигомеры обладают хорошей пленкообразующей способностью и адгезией к стеклу и полимерным материалам [21].

Изучены сорбционные и гидратационные свойства аминокарбоксильного амфолита АНКБ-35 при взаимодействии в системах: АНКБ-35 - ион меди Cu^{2+} , а также АНКБ-35 - Cu^{2+} - аминокислота (в качестве исследуемых аминокислот использовали глицин и глутаминовую кислоту). Во втором случае ион меди и аминокислота образовывали хелатные комплексы, из которых и происходила сорбция, причем соотношение металла к лиганду в растворе составляло 1:5. Установлено, что при сорбции меди из аминокислотных комплексов величина статической обменной ёмкости (1,65 и 1,36 ммоль/г для комплексов с глицином (CuGly_2) и глутаминовой кислотой (CuGlu_2) соотв.) значительно ниже, чем при сорбции из азотнокислого раствора (2,5 ммоль/г). Полное насыщение ионита в случае аминокислотных комплексов происходит при более высоких концентрациях ионов меди, чем для азотнокислого раствора [22].

В работе [23] показана возможность получения на основе привитых сополимеров поликапроамид-полиглицидилметакрилат ионообменного волокна. Выявлены особенности реакции фосфорилирования альфа-оксидных групп привитых цепей поликапроамид-полиглицидилметакрилат.

Авторами [24] предложен полиметилметакрилат (ПММА) с полиэтиленминными группами, присоединенными по карбоксигруппам, используют в виде микросфер при рН 3-7 для удаления ионов тяжелых металлов (медь, кадмий, свинец) из водных растворов с содержанием ионов 50-600 мг/л. Присоединение осуществляют при реакции полиэтиленмина (ПЭИ) как хелатирующего металлы лиганды с полиметилметакрилат в присутствии NaH . Адсорбция тяжелых металлов немодифицированным полиметилметакрилат мала и значительно увеличивается после модификации: соответственно (ммоль/г) для ионов Cu^{2+} 3,6 и 0,224, Cd^{2+} 4,6 и 0,276 и Pb^{2+} 4,2 и 0,126. Величины адсорбции тяжелых металлов увеличиваются с увеличением значений рН и достигают максимальных значений при рН 5,5. Адсорбция свойства приблизительно описываются зависимостью Ленгмюра.

Таджиходжаевым З. А. исследована термическая устойчивость разработанных сульфокатионитов и амфотерных ионитов на основе продуктов линии окисления толуола производства капролактама, в воде и водных растворах кислот и щелочей, в сравнении широко применяемыми в промышленности ионитами - сульфоуголь, КУ-2, АВ-17 и ЭДЭ-10 П. Термическую устойчивость ионитов оценивали по изменению обменной емкости и потере массы. Полученные сульфокатиониты и амфотерные иониты отличаются высокой термической устойчивостью, что объясняется не только упорядоченностью структуры полимера, но и наличием ароматического ядер в макромолекуле разработанных ионитов. Результаты экспериментов согласуются с данными термогравиметрические

исследований воздушно-сухих образцов полученных продуктов. Исследования термогравиметрические анализа сульфокатионитов и амфотерных ионитов показали, что при температуре 373-473° К потеря веса объясняется обезвоживанием ионообменных материалов, при этом структура ионитов сохраняется. Отщепление функциональных групп в разработанных ионообменных материалах начинается при высоких температурах порядка 573-623° К. С дальнейшим повышением температуры разрушается полимерный каркас ионитов [25].

Вискозиметрическим методом Тераямы и Уолла оценена степень связывания ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} полисульфонат-анионами в водных растворах полимеров солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты и их бинарных сополимера акриламидом и N-винилпирролидоном с различными молекулярными характеристиками [26].

Авторами [27] исследована пермеация аминов через перфторсульфонатный иономер, содержащие ионы металла(II). В качестве фидов использовали 1 М водный растворы этилендиамина или пропиламина. Металл(II)-ионами, легко образующими комплексы с аминами, были Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} . Кроме того, использовали МБ в Na^{+} -форме и Ca^{2+} -форме, чтобы получить достаточно высокую скорость массопереноса по механизму растворение-диффузия. Найдено, что инкорпорирование металл(II)-иона в МБ не повышает скорость массопереноса через МБ. Наоборот, комплексообразование приводило к производным, которые были ниже, чем производные, получаемые по механизму растворение-диффузия. Это было, по-видимому, вызвано тем, что высокостабильные комплексы, образующиеся в межкластерных областях МБ, приводили к явлению блокирования. Углубленное исследование этого явления проводили путем варьирования концентрации амина с фидовой стороны. При низких фидовых концентрациях, 0,01-0,05

М, увеличение произности по этилендиамину с увеличением концентрации амина подтвердило, что блокирование было меньшим, чем при наиболее возможной степени. Произвместимость затем резко понижалась при концентрации 0,1 М. Дальнейшее увеличение фидовой концентрации дало небольшое увеличение произвести за счет транспорта по механизму растворение-диффузия. В отличие от этилендиамина, пропиламин обнаруживал увеличение произности при увеличении фидовой концентрации от 0,05 М до 1,5 М.

В работе [28] описано получение полиамфолита на основе сополимера 2-диметиламиноэтилметакрилата, метакрилоилоксиэтил-триметиламмонийхлорида и акриловой кислоты. Изучен процесс формирования полиэлектролитного комплекса полиамфолита с лекарственными веществами, образующими при растворении ионы, и определены условия их эффективного пролонгированного высвобождения, в зависимости от рН среды, состава и типа реагентов.

Полиакрилонитрил-2-амино-2-тиазолин (ПАТ) авторы [29] получили взаимодействием макропористого полиакрилонитрила и 2-амино-2-тиазолина. В оптимальных условиях реакции получают полиакрилонитрил-2-амино-2-тиазолин с содержанием функциональных групп 2,002 ммоль/г при степени конверсии по функциональным группам 15,9%. Структура полиакрилонитрил-2-амино-2-тиазолин подтверждена данными элементного анализа и фотоэлектронной спектроскопии рентгеновскими лучами. Определены константы скорости сорбции Полиакрилонитрил-2-амино-2-тиазолин ионов Rh (III) и Ir (IV). Кажущаяся энергия активации сорбции этих ионов составляет $58,8 \pm 0,6$ и $65,9 \pm 0,9$ кДж/моль, соответственно.

Немецкими авторами получен полиамфолит (изоэлектрическая точка 4-9), использующийся в качестве полиэлектролитных слоев коллоидных темплатов (липосомы, эмульсии, кристаллы) имеет звенья

акриламиногистидина, моноимидазолмалеата, монопиперазинаконитата и др. Пример (г). К раствору, содержащему 5 сополимера этилена и малеинового ангидрида в 100 мл диоксана, медленно добавляют 50 мл 60 мМ раствора 2-аминоэтилморфолина в диоксане и перемешивают 2 ч при 50°. После удаления растворителя (до 50 мл), добавления 500 воды (до рН 7) и ультрафильтрации получают полиамфолит [30].

Авторами [31] изучены полиамидоксимы (ПАО) с хелатирующими свойствами получают двухкратной модификацией карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Первоначально проводят прививку акрилонитрила на КМЦ в виде натриевых солей в присутствии в качестве инициатора аммонийнитрата церия. Амидоксимные группы получают при обработке привитых полиакрилонитрильных блоков гидроксиламином. Сорбционная способность ПАО по ионам двухвалентных металлов исследована при разных рН, количествах привитых блоков полиакрилонитрила и первоначальных концентрациях ионов металлов. Кинетика адсорбции исследована по ионам Cu. Показана высокая способность ПАО по сорбции ионов металлов по сравнению с синтетич. полимерами или полисахаридами при сопоставимых скоростях сорбции. ПАО на основе хелатирующих биополимеров определены как перспективные материалы для обработки воды.

В работе [32] описано получение полиамфолитов на основе сополимера 1-винилимидазола, акриловой и метакриловой кислот. Обсуждено влияние состава сополимера и концентрации NH₂ групп на свойства получаемых полиамфолитов.

Обзор [33] посвящен свойствам полиамфолитов в растворах. Обсуждены особенности осуществления взаимодействий природных и синтетических полиэлектролитов, рассмотрены теоретические модели и их влияние на структурные характеристики полиэлектролитных комплексов.

Авторами [34] описано получение полиамфолита на основе сополимера акриламида, 3-акриламидо-3-метилбутаноата натрия и (3-акриламидопропил)триметиламмония хлорида. Определены условия формирования полиэлектролитного комплекса и зависимость его свойств от структуры и условий образования.

Изучено сорбционное концентрирование Sc(III) из пульпы, полученной при переработке комплексной силикатокарбонатной руды, состава, г/л: 0,01133 Sc(III), 0,05 Y(III), 0,055 (V(IV) + V(V)), 0,41 U(VI), 1,2 Fe(III), 3,0 Fe(II), 2,52 Al(III), 0,3 Ca(II), 6,4 Mg(II), 65 SO (pH = 2,35) с содержанием твердой фазы 2 % с использованием ионитов различных марок. Для извлечения Sc(III) рекомендован азот- и фосфорсодержащий полиамфолит ПА-1. В результате обработки данных по статике и кинетике сорбции Sc(III) на полиамфолите ПА-1 рассчитаны основные характеристики сорбционного цикла [35].

В данном сообщении представлены результаты по изучению влияния состава полиамфолита сополимера 2-метил-5-винилпиридин с акриловой кислотой (2М5ВП-АК) на процессы взаимодействия с ионами никеля.

Из кривых спектрофотометрического титрования растворов 2М5ВП-АК раствором Ni(NO₃)₂ и по методу непрерывных изменений определен состав комплекса в системе Ni₂+2М5ВП-АК как 1:3 при соотношении основных и кислотных групп 40:60 %. Увеличение содержания кислотных групп до 75% приводит к изменению состава комплекса - 1:2.

Такое изменение состава комплексных соединений 2М5ВП –АК с Ni²⁺ при различном соотношении кислотных и основных звеньев можно объяснить разобщенностью донорных азотсодержащих групп вдоль полимерной цепи, т. е. понижением их локальной концентрации. В реакции комплексообразования могут принимать участие также и карбоксильные группы полиамфолита. В то же время не исключено

проявление взаимного электростатического влияния кислотных и основных групп сополимера, когда увеличение содержания звеньев акриловой кислоты может повышать константу кислотной ионизации второго компонента сополимера, а именно пиридиновой группы.

Нами было проведено потенциметрическое титрование растворов полиамфолита 2М5ВП – АК в отсутствие и в присутствии ионов никеля 0,1 М раствором NaOH. Ионы никеля взаимодействуют как с кислотными, так и с основными функциональными группами сополимера 2М5ВП –АК. Одни комплексы устойчивы в области рН <7,0, а другие – при рН >7,0. Поэтому возможно говорить только о преимущественном ассоциировании карбоксильных групп ионами никеля в кислой области, а аминных групп – в щелочной области рН. Вероятно, происходит смешанное ассоциирование донорных групп полиамфолитов. Состав комплексов изменяется в зависимости как от кислотности среды, так и от соотношения концентрации карбоксильных и аминных групп в цепи макролигандов, определяющих буферные свойства полиамфолита [36].

Исследован ионообменник с карбоксильными группами, содержащими оксид-оксигидроксид железа, получаемый путем контактирования бисерных частиц ионообменника с карбоксильными группами и водной дисперсией солей Fe^{+3} или путем контактирования бисерного аминометилированного сшитого полистирола в водной суспензии с солями Fe^{+3} и хлоруксусной кислотой, после чего в полученную суспензию добавляют гидроксиды щелочной или щелочно-земельной металлов для обеспечения величины рН в пределах 3-14 и выделяют полученный ионообменник. Используют его для сорбции тяжелых металлов (As, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, Cu) [37].

Поконова Ю. В. показала возможность получения из сланцевых фенолов поликонденсационных амфолитов с статической обменной ёмкостью 3.5-6.6 мг-экв/г по 0,1 н H_2SO_4 и 1,3-2,0 мг-экв/г по 0,1 н NaOH.

Полученные на основе поликонденсатов адсорбенты имеют развитую микропористость ($V_{\text{ми}}=0.28-0.30 \text{ см}^3/\text{см}^3$), значительное содержание гетероатомов (до 16%), что дает возможность получать адсорбенты, имеющие в 2 раза более высокую сорбционную и селективную способность при извлечении золота из многокомпонентных растворов по сравнению с КАД-иодным [38].

Авторы [39] экспериментально изучили равновесие обмена ионов кальция и натрия из смешанного раствора хлоридов с концентрацией 2,5-2,6 М (концентрация CaCl_2 варьировалась в интервале $2,5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$ м) при температурах 294 и 354 К и оценены термодинамические функции обмена ионов на аминофосфоновом полиамфолите Пьюролайт S950.

Различные гранулированные пуллулановые ионообменники получены из сшитого гранулированного пуллулана (ПУЛ). Диэтиламиноэтил-ПУЛ, 2-гидрокси-3-триметилпропиламмоний-ПУЛ и 2-гидрокси-3-(2-[бис(2-гидроксиэтил)амино]этокси) пропил-ПУЛ получали по реакции сшитого ПУЛ с N-2-хлорэтилдиэтиламиногидрохлоридом, N-(3-хлор-2-гидроксипропил) триметиламмонийхлоридом и смесью эпихлоргидрина и триэаноламина, соответственно. Их анионообменные емкости и степени набухания были 2,13; 0,78; 0,62 мэкв./г и 10; 6,5; 8,5 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно Карбоксиметил-ПУЛ и сульфометил-ПУЛ получены по реакции сшитого ПУЛ с хлоруксусной кислотой и хлорметансульфонатом натрия, соответственно их катионообменные емкости и степени набухания были 1,6; 1,52 мэкв./г и 11; 5,8 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. Полученные ионообменные ПУЛ-гранулы пригодны для использования в качестве насадки для ионообменной хроматографии [40].

В работе [41] описан процесс синтеза п-крезилфенилацетата для парфюмерии этерификацией п-крезола фенилуксусной кислотой в присутствии каталитической системы на основе 20%-ной додекафосфовольфрамовой кислоты, иммобилизованной на К-10 каолине,

ионитов и сульфата циркония. Показано высокая, порядка 100%, селективность процесса этерификации в присутствии ионитов типа Амберлит 15 и Индион 125. Реакция протекает по псевдопервому порядку с энергией активации 40 кДж/моль.

Также, в работе [42] исследован новый класс полиэлектролитов (ORMOCER), представляющих собой смеси продуктов гидролиза и конденсации алкоксисиланов, содержащих сульфо-, стирольные, гетероциклические, азотсодержащие и аминокгруппы. Из смесей изготавливают тонкую пленку, которую отверждают. Электропроводность зависит от типа исходного соединения и способа получения полимера (гидролиз, конденсация, соконденсация и т. д.).

Рассмотрены и обсуждены результаты [43] расчетных и экспериментальных данных по сорбции ионов циркония из сульфатно-фторидных растворов аминокарбоксильными амфолитами. Показано, что он сорбируется из данных растворов в виде различных комплексных ионов. Изучено равновесие ионов циркония в данном процессе. Их поведение при сорбции из растворов серной и фтористо-водородной кислот, а также сульфата аммония, в широком интервале концентраций последних, объяснено с позиции ионного состояния металла в растворе, строения и функциональных особенностей ионитов. Сделанные выводы по химизму сорбции подтверждены данными ИК-спектроскопических исследований.

Присутствие в структуре полимеров ароматических ядер и фурановых циклов сообщает полученным ионитам устойчивость к действию термических, химических и радиационных воздействий, что значительно расширяет ассортимент ионообменных полимеров [44,45].

Полимерные сорбенты с боковыми сульфамидными группами используют для селективной экстракции ртути. Полистиролсульфамидмочевина, содержащая 3,5 ммоль/г азота, имеет

сорбционную способность 1,6 ммоль/г в отсутствие буферных добавок. При сорбционной емкости 0,05-0,1 ммоль/г происходит экстракция ионов Cd(II), Pb(II), Zn(II) и Fe(II). Сорбированную ртуть выделяют обработкой горячей уксусной кислотой без гидролиза амидных групп[46].

Авторами [47] открыт новый тип скрытой реакционной способности нефтяных остатков, проявляющийся под действием гамма-излучения, способствующий превращению их в олигомерные инициаторы, на которые привиты макромолекулярные цепи акриловой кислоты, метилметакрилата, стирола. Благодаря этому виду реакционной способности осуществлен синтез ряда продуктов экологически чистым, неэнергоёмким, безотходным способом. Получены катиониты, аниониты и амфолиты, имеющие большую обменную емкость и высокую механическую прочность - до 99.8%. Катиониты значительно более радиационностойкие по сравнению с аналогичными промышленными.

Методом Раман-спектроскопии проведено исследование макрокомплексов в водных растворах, содержащих гомополимеры и сополимера на основе метакриловой кислоты, 3-метакриламидопропилтриметиламмония хлорида, этиленгликоля, N-винилпирролидона, 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина и 3-сульфо-N,N-диметил-N-3-метакрилоиламинопропилпропанаммония хлорида. Показан существенный вклад электростатическое гидратации при взаимодействии анионных и катионных групп, а также влияние этого эффекта на образование макромолекулярных структур в растворе [48].

Авторами [49] рассмотрены современные представления, описывающие процесс взаимодействия многослойных полиэлектролитных образований и полиэлектронных комплексов в растворах. Показано влияние длины цепи полиэлектролита, ионной силы раствора, плотности распределения функциональных амино-, сульфитных и сульфатных групп на результат фазового разделения в системе поликатион-полианион-NaCl.

Серии сульфированных полиамидов синтезированы конденсацией бис(п-гидроксилфенил)-1,4,5,8-нафталинтетракарбоксилдиимида с различными молярными количествами 3,3(1)-дисульфонат-4,4(1)-дихлордифенилсульфона до 4,4(1)-дихлордифенилсульфона. Как мономеры, так и полимеры охарактеризованы ИК-спектроскопией с фурье-преобразованием и (1)Н-ЯМР. Все синтезированные полимеры имеют характеристичной вязкости $>0,7$, которые показывают, что полимеры имеют высокий молекулярной вес ДСК и ТГА показывают, что все полимеры имеют хорошие термостабильности. Полимеры обладают, кроме того, хорошей растворимостью и могут быть отлиты в прочные мембраны. Исследованы, кроме того, некоторые свойства (водопоглощающая способность и ионообменная емкость) полимерных мембран [50].

Авторами [51] изучен процесс образования макрокомплексов между синтетическими полиамфолитами, содержащими карбоксильные и аминоксильные группы, и заряженными наночастицами. Показано, что наличие таких наночастиц в системе, а также распределение заряда по полимерной цепи полиамфолита приводят к существенному изменению свойств последних.

Изучен процесс флокулирования в работе [52] красителей, в качестве которых использовали 80 мг/л дисперсию Celliton Fast Blue и антрахиноновый синий типа С. I. 61505, в присутствии полиамфолитов на основе N-метакрилоилоксиэтил-N,N-диметил-N-бензиламмония хлорида, акриламида и метакриловой кислоты в смеси с поверх активные вещества, в качестве которых использовали доцециламиноэтил-диметилбензиламмония хлорид марки Quartolan. Определено влияние соотношения и концентрации реагентов, рН и температуры на скорость осаждения красителей.

Методом стохастичной динамики исследованы свойства растворов регулярных гидрофобных полиамфолитов в присутствии

низкомолекулярных соли. Рассмотрены температурные зависимости размера цепи при разных концентрациях фонового электролита. По мере увеличения температуры размеры цепи полиамфолита быстрее растут в системе с фоновым электролитом, однако при высоких температурах в присутствии соли происходит незначительное сжатие цепи по сравнению с бессолевым раствором [53].

Авторами [54] исследован процесс комплексообразования меди с карбоксильными группами сорбента, полученного путем прививочной полимеризации метакриловой кислоты к поликапроамидному волокну. Определены кинетич. и термодинамич. параметры процесса сорбции ионов меди. Предложены модели молек. структур образующихся комплексов ионов меди с карбоксильными группами привитой полиметакриловой кислоты.

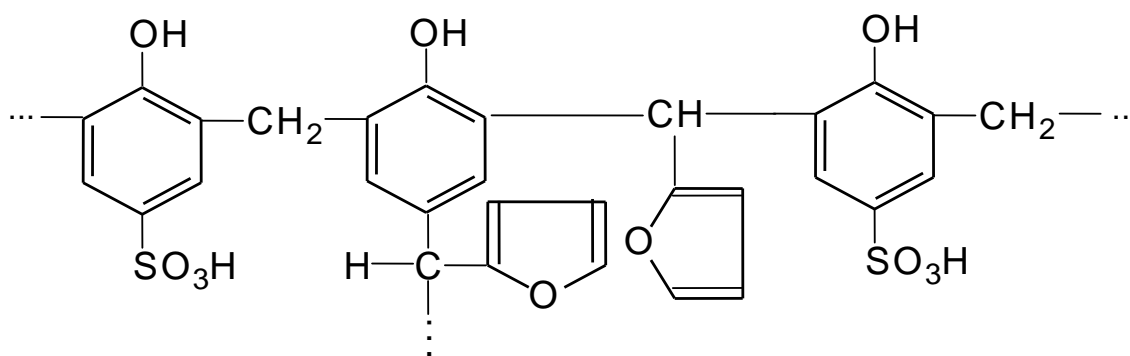
В работе [55] показано, из сланцевых фенолов (смесь алкилрезорцинов) можно получать поликонденсационные амфолиты со статической обменной емкостью 6.2 мг-экв/г по 0.1 н. H_2SO_4 и 3.1 мг-экв/г по 0.1 н. NaOH.

Амфотерные наночистотные волокончатые мембраны (НФМ) используют для удаления катионов (ионы меди) и анионов (фосфаты, арсенаты, арсениты и боратионы). Показана улучшенная селективность НФМ относительно названных ионов. При этом селективность существенно зависит от природы электролита, рН и концентрации разделяемого раствора. Экспериментальные результаты сопоставлены с данными, получаемыми с использованием моделирования на основе коэффициент отражения и проницаемости растворенных веществ[56].

1.2. Получение и свойства синтетических ионообменных полимеров на основе фурфурола

Промышленные поликонденсационные ионообменные полимеры в основном получают на основе фенолов[57]. Попытки осуществить на этой основе синтез ионообменных полимеров с улучшенными показателями сорбционных и термохимических свойств оказались безуспешными [58]. Исследования в области синтеза ионообменников в последнее время направлены на модификацию существующих ионообменных полимеров с целью увеличения их избирательности и проницаемости, при сохранении повышенной термической, химической стойкости и механической прочности[59]. В литературе имеются работы посвящённые синтезу ионообменных полимеров с использованием вместо фенола, таких соединений, как анизол, дифениловый эфир и других эфиров фенола , в результате чего несколько повышается химическая, термическая устойчивость ионитов [60]. В свете сказанного, практическую ценность представляют ионообменные полимеры на основе производных фурана, а в частности фурфурола, для производства которого в Узбекистане имеются огромные запасы растительного сырья, в том числе отходы хлопкоочистительной промышленности [61]. Это сырьё является одним из источников для получения фурфурола и его производных. Последний согласно работам проводившемся в научно- исследовательском институте пластмасс г. Москва, московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева, в институтах Академии Наук Республики Узбекистан является сырьём для получения высокотермостабильных и химостойких полимерных материалов [61-64]. Литература по синтезу и исследованию ионообменников на основе фурфурола и его производных ограничивается некоторыми работами, причём большинство из них носит патентный характер [65,66]. В приведённом литературном обзоре считаем целесообразным остановиться на рассмотрении особенностей способов

получения ионообменных полимеров с использованием в качестве сырья сшивающего агента фурфуурола и более подробно остановиться на анализе структуры этих полимеров, которые могут быть использованы в нашей работе для синтеза фосфорнокислых катионитов. Одной из первых работ, посвящённых синтезу ионитов, является получение карбоксильных и сульфокатионитов путём поликонденсации фурфуурола с β -фурилакриловой кислотой, бензосульфокислотой и п-фенолсульфокислотой [65]:



Эти катиониты содержат карбоксильные сульфо- и фенольные гидроксильные группы. В работе не приводится механизм образования и исследования структуры катионитов. В дальнейшем для получения сульфокатионитов в качестве исходных веществ был использован сульфированный лигнин. Несмотря на то, что сульфокатиониты были получены на основе сравнительно доступного дешёвого исходного вещества – лигнина сульфирование последнего носит случайный характер, вследствие чего, иониты имеют нерегулярную структуру.

Полимеры, обладающие одновременно ионообменными и электрообменными свойствами, получены путём поликонденсации многоатомных фенолов с фурфуролом [66]. Эти полимеры обладают восстановительными свойствами. Восстановительная способность трёхвалентного железа до двухвалентного составляет 6.5 мг-экв/г. Для улучшения кинетических свойств, при синтезе электрообменников были

использованы предварительно сульфированные фенолы, при этом восстановительная способность несколько увеличивается (до 7.5 мг-экв/г).

Авторы вышеперечисленных работ указывают на высокую термостойкость синтезированных катионитов в растворах щелочей, однако следует отметить, что почти все иониты, полученные на основе фенольно-альдегидных полимеров из-за присутствия в их структуре фенольных гидроксильных групп, особенно, это относится к полимерам полученным на основе многоатомных фенолов и альдегидов, отличаются пониженной химической и термической устойчивостью. Для повышения термостойкости ионитов этого типа к щелочам и окислителям, в качестве исходных веществ при синтезе катионитов были использованы ароматические кислоты: β -нафталинсульфо кислота, *p*-толуолсульфо кислота, салициловая кислота [67,68]. Использование этих кислот исключает дополнительные химические превращения; с другой стороны, наличие в структуре катионитов ароматических ядер в сочетании с фурановыми циклами значительно повышает термическую и радиационную устойчивость этих катионитов, свойства указанных ионитов.

Сульфокатионит, обладающий некоторой избирательностью к ионам йода, был синтезирован путём введения ионогенных групп в структуру циклогексаново-фурфурольного полимера [69]. При синтезе катионита путём сульфирования циклогексаново-фурфурольного полимера авторами был изучен механизм образования полимера, с применением химических методов анализа (элементарный анализ, определение бромного числа, количество выделившейся воды) и физических методов (ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии и др.), установлена структура его элементарного звена.

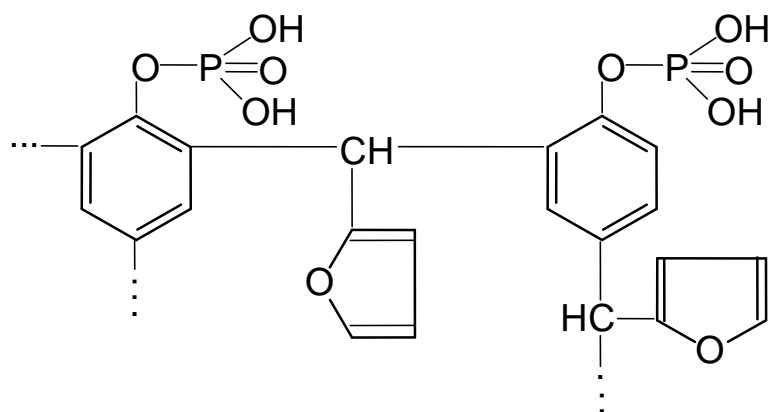
Литература по синтезу ионообменников на основе кетоноальдегидных полимеров ограничивается лишь отдельными

патентными сведениями и статьями. Так например, сульфированием ацетано-фурфурольного полимера синтезирован катионит, обладающий высокой термостойкостью. Однако, механизм образования в статье не приведён [70].

Представляет большой интерес исследование, посвящённое получению фосфорсодержащих ионитов, которые среди известных ионитов занимают особое место. До сегодняшнего дня, синтез фосфорсодержащих ионитов на поликонденсационных матрицах весьма ограничен. Это по-видимому обусловлено малой активностью в химических превращениях и пониженной химической, термохимической устойчивостью известных поликонденсационных матриц, что сильно сказывается в относительно жестких условиях, характерных для введения фосфорнокислых групп [68].

Фосфорилированием трёххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия циклогексаново-фурфурольного полимера синтезированы фосфорнокислые катиониты с обменной ёмкостью 5-5.3 мг-экв/г по раствору NaOH [69]. Катионит обладает сорбционной способностью к ионам меди и никеля от 0.5 до 1.2 мг-экв/г. Синтезированный катионит отличается достаточно высокой обменной ёмкостью и термостойкостью, однако из-за сложности трёхмерной структуры полимерной матрицы механизм образования катионита носит случайный характер.

Фосфорсодержащие иониты могут быть получены также с использованием при их синтезе мономеров, содержащих ионогенные группы, что позволяет получать полимеры с более регулярной структурой [71]. Так, путём поликонденсации фенилфосфорной кислоты с фурфуролом получен ещё один фосфорнокислый катионит с более регулярной структурой:



Поликонденсацией фурфуrolа и госсипола с последующим введением ионогенных групп путём сульфирования синтезированы полифункциональные катиониты, содержащие сульфо-, карбоксильные и гидроксильные группы. В указанной работе авторы приводят лишь величину обменной ёмкости по ионам некоторых металлов [73].

Поликонденсацией фурфуrolа и фурфурилового спирта с использованием в качестве катализатора серной кислоты, синтезированы сетчатые полимеры, сульфированием и фосфорилированием которых получены полифункциональные сульфо – и фосфорнокислые катиониты [73]. Показано, что указанные иониты отличаются термо-химостойкостью. Однако авторами изучен механизм образования катионита. Следует отметить, что из-за сильного структурирования фурфуrolа и фурфурилового спирта в кислой среде по двойным связям фуранового кольца при отверждении, катиониты должны обладать пониженными кинетическими свойствами. Указанные катиониты обладают некоторой сорбционной способностью к поливалентным ионам металлов. Недостатком этих фосфорнокислых катионитов является низкая химическая устойчивость в растворах щелочей связи С-О-Р [74].

Авторами [75] синтезирован новый катионит на основе дешевого и доступного вторичного сырья производства капролактама "Масло-Под", имеющий следующий состав (%): 3,1- легколетучих компонентов, 0,9 - циклогексанона, 9,8 -циклогексанол, 30- дианон, остальное тяжелые

углеводороды, кубового остатка дистилляции фурфурола, содержащий фурфурол-сырец и метилфурфурол в сумме до 70-80% и осмоленные производные фурана. Поликонденсацию проводили при 70-80° в различных соотношениях реагирующих веществ в присутствии КТ – H₂SO₄. Полученный катионит обладает повышенной термо- и химостойкостью, хорошей сорбционной способностью к ряду ионов металлов (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) и может найти применение в процессах очистки сточных вод.

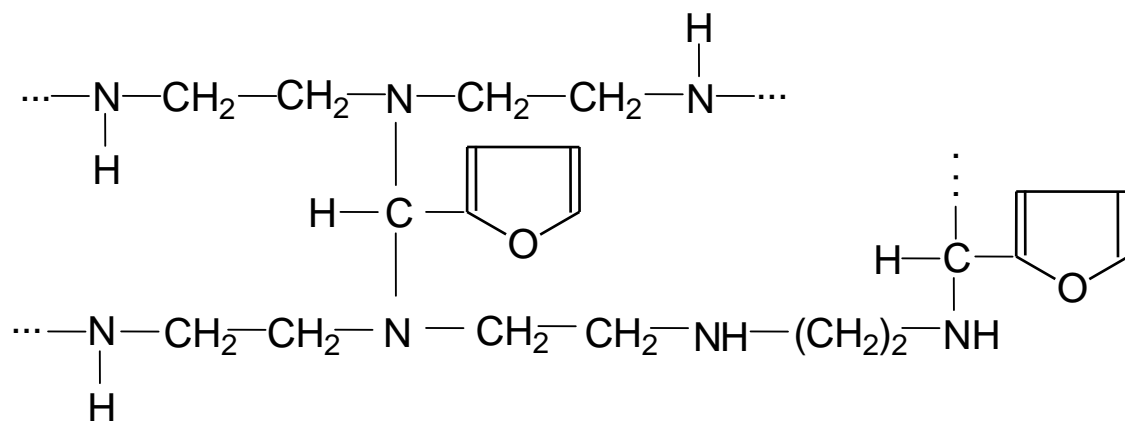
Методом модификации получен медьсодержащий электроионообменник на основе сульфокатионита, синтезированного поликонденсацией доступного вторичного продукта капролактама с фурфуролом. Электроионообменник обладает высокой окислительно-восстановительной ёмкостью 61 мг O₂/мл и может найти применение в процессах удаления растворенного в воде кислорода, а также в извлечении ценных металлов из промышленных растворов [76].

Неэнергоёмким технологически простым способом получены радиационностойкие поликонденсационные катиониты, имеющие ёмкость от 4 до 5,5 мг-экв/г и механическую прочность 86-93%. При их получении решается и экологическая проблема, так как утилизируются два отхода нефтепереработки - кислый гудрон и фурфурольный экстракт. Благодаря низкой стоимости сырья и высокой радиационной стойкости катиониты могут быть использованы в качестве одноразовых сорбентов для предварительной очистки сильно загрязнённых растворов [77].

Нефтяной пек, не являющийся перерабатываемым с целью получения энергии продуктом, в больших количествах получают в нефтехимической промышленности. Описано получение катионообменной смолы путем функционализационной обработки базовой смолы, которую синтезировали из нефтяного пека в присутствии фурфурола в качестве сшивающего агента и концентрированной H₂SO₄ в качестве инициатора.

Реакцию сшивки заканчивали через 7 часов. Исследованы механизм сополимеризации и оптимальные технологические условия для сополимеризации (массовое отношение пек : толуол: фурфурол - 1:1:1,9; концентрация инициатора 10%; начальная температура полимеризации 80° и сульфирования (сульфирование ведут 3,5 ч при 60°; в качестве сульфорирующего агента используют олеум). Полученная ионообменная смола на основе нефтяного пека обладает обменной способностью 3,2 ммоль/г. Работа по получению ионообменных смол на основе пека будет продолжена [78] .

Кроме катионообменных полимеров, поликонденсацией фурфурола с различными аминсоединениями получен ряд полифункциональных слабоосновных анионитов. Так, поликонденсацией фурфурола, полиэтиленполиамина и гидрофурамида получены полифункциональные слабоосновные аниониты (ФАН) с обменной ёмкостью 3.5 – 8.6 мг-экв/г [79]:

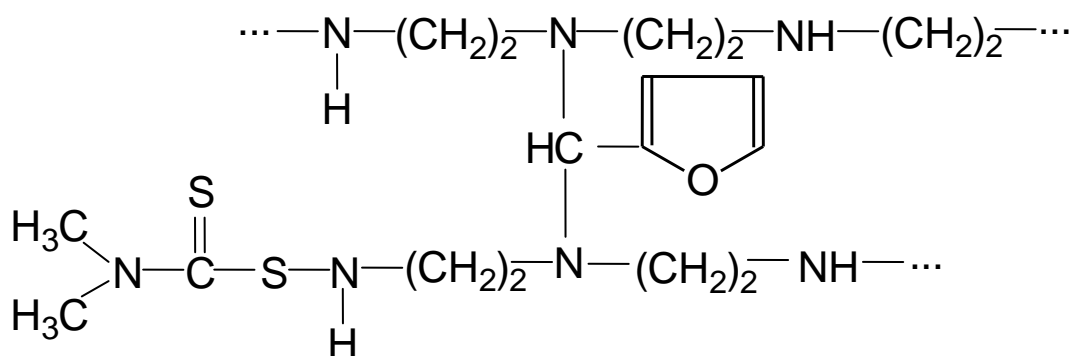


При изменении соотношения исходных веществ получены аниониты ФАН -1, ФАН- 2, ФАН- 3, отличающиеся физико-химическими свойствами. Хотя синтезированные аниониты обладают комплексообразующими свойствами к ионам меди и других элементов, но имеют пониженную химическую устойчивость в растворах щелочей .

Применение в качестве амина при синтезе анионитов кроме полиэтиленполиамина меламина позволило получить анионообменники,

обладающие комплексообразующими свойствами, что даёт возможность их применять в гидрометаллургии [80] .

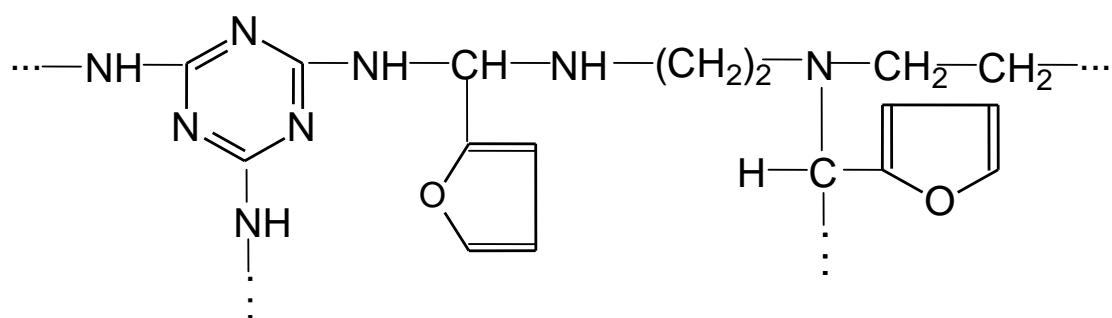
Введением в структуру анионита на основе полиэтиленполиамина и фурфурола комплексообразующих веществ, таких как тетраметилдисульфид – тиурам, синтезирован анионообменник с сорбционной и избирательной способностью к ионам молибдена (350 – 400 мг/г) [81] .



Избирательную способность указанного анионита авторы объясняют наличием в структуре ионита $-\text{S}-\text{S}-$ и $-\text{C}=\text{S}-$ групп. Каждый атом серы в молекуле тетраметилдисульфидтиурама имеет две неподелённые пары электронов, которые способны к комплексообразованию с молибденом [82].

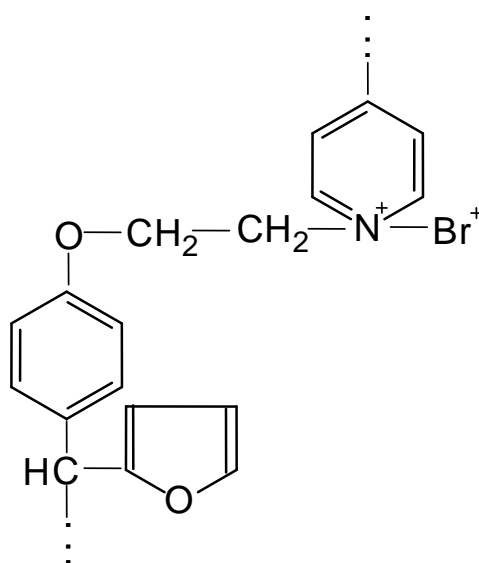
В промышленной практике для сорбции молибдена часто предпочитают использование слабо- или среднеосновных анионитов, хотя их ёмкость ниже ёмкость сильноосновных ионитов. Это обусловлено, с одной стороны, возможностью десорбции молибдена из слабоосновных анионитов разбавленными растворами аммиака и с другой стороны, повышенной избирательностью по отношению к полианионам молибдена некоторых слабоосновных анионитов. К ним относится, например анионит АН – 1 , который согласно литературным данным, поглощает молибден до 400 мг/г [83]. Хотя этот анионит нашёл промышленное применение в процессах извлечения молибдена и вольфрама, он отличается пониженной

химической и термической устойчивостью и механической прочностью. Подобно анионообменнику АН-1, синтезирован анионит поликонденсацией фурфуrolа, полиэтиленполиамина в присутствии меламина, обладающий сорбционной способностью к молибдену до 350 мг/г [81].



В отличие от анионита АН-1 синтезированный анионообменник обладает несколько повышенной химстойкостью [83]. Однако механизм образования вышеуказанных анионитов авторами не изучен.

С целью получения анионообменника, содержащего наряду со слабоосновными группами также сильноосновные группы, были предприняты попытки синтеза анионита путём аминирования феноксибромэтан-фурфуrolьного полимера:



Анионит имеет обменную ёмкость 1.0 – 1.2 мг-экв/г по раствору NaCl, однако следует отметить труднодоступность исходного мономера феноксиброэтана [69]. Появились работы по синтезу амфотерных ионитов путём поликонденсации полиэтиленполиамина, фурфурола, салициловой кислоты, обладающих селективными свойствами к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} и др. [84].

Поликонденсацией фурфурола с некоторыми ароматическими и алифатическими соединениями содержащие ионогенные группы, а также введением ионогенных групп в фенольно-фурфурольные, бромистобензилово-фурфурольные, феноксибромэтано – фурфурольные полимеры, получен целый класс ионообменных полимеров содержащих сульфо-, фосфорнокислые, карбоксильные группы, а также слабоосновные аниониты с комплексообразующими свойствами к ионам меди, никеля, молибдена и др. [85]. Предприятия химической, гидролизной и масложировой промышленности республики Узбекистан относятся к крупным источникам образования многотоннажных и дешёвых полупродуктов содержащие в своём составе ионогенные группы являющиеся перспективным сырьём для создания ионообменных материалов полифункционального назначения с улучшенными характеристиками и эксплуатационными свойствами [86-88].

Поликонденсацией фурфурола, гуанидов и полиэтиленполиамина получены слабоосновные аниониты, отличающиеся комплексообразующей способностью к ионам некоторых металлов, достаточно высокой устойчивостью к действию температуры, кислот и щелочей [88,89].

Научные изыскания позволили Турсунову Т. Т. и др. получить ионообменные полимеры с заранее заданными свойствами. Так, присутствие в структуре гуанидо-фурфурольного анионита тризиановых циклов позволило синтезировать анионообменник обладающий избирательной способностью к ионам молибдена. Сорбционная

способность по ионам молибдена у данного как из чистых растворов так и в присутствии конкурирующих сульфат-ионов составляет порядка 300-350 мг/г [90,91]. Кроме этого сульфированием стирольно-фурфурольного полимера концентрированной серной кислотой получен катионит с обменной ёмкостью по ионам натрия из 0.1 N раствора NaOH – 3.6 мг-экв/г и 0.1 N раствора NaCl – 3.0 – 3.2 мг-экв/г. С применением химических методов анализа в сочетании с потенциометрическим титрованием и ИК-спектроскопических исследований установлено, что полученный катионит– монофункциональный, т.е. содержит только SO₃H группы [92-97] . Показана возможность использования данного катионита в процессах умягчения вод различных регионов Узбекистана [97,98].

Получены катиониты путём поликонденсации фурфуrolа и стирола с последующим сульфированием полимера серной кислотой, имеющие достаточно высокую обменную ёмкость к ионам кальция и магния.

Таким образом, из вышеприведённого литературного обзора по получению ионообменных полимеров следует, что ещё не исчерпаны все возможности получения ионитов с использованием в качестве исходных продуктов реакции, доступных и недорогостоящих соединений с применением простых технологий их переработки. Следует также отметить, что проблемам получения ионитов уделяется большое внимание ввиду всевозрастающего значения ионообменной технологии в различных областях науки и народного хозяйства . Потребность ионитов в большом количестве делает актуальной и важнейшей модификацию и замену дефицитных и дорогостоящих химических соединений, являющихся до последнего времени основным сырьём при получении ионообменников дешёвыми и доступными продуктами.

Глава II. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и методика синтеза полимера на основе стирола, фурфуrolа и полиэтиленполиаминa

Ф у р ф у р о л применяли марки «чда» , дважды перегнанный перед употреблением . Температура кипения $160-161^{\circ}\text{C}$, $d_n^{22} - 1.1592$;

С т и р о л марки «чда» , перегнанный ГОСТ 10003-90

П о л и э т и л е н п о л и а м и н нижгнтагильский

Х л о р и с т ы й ц и н к марки «чда» ГОСТ 529-48

С е р н а я к и с л о т а конц., марки «чда» ГОСТ 2184-77

С о л я н а я к и с л о т а марки «осч» , ГОСТ 4677-67

У к с у с н а я к и с л о т а марки «чда» ГОСТ 19814-74

Е д к и й н а т р марки «хч» , ГОСТ 4328-66

М е д ь с е р н о к и с л а я марки «чда» ГОСТ 3779-60

А м м о н и й х л о р и с т ы й марки «чда» ГОСТ 3773-60

Н а т р и й х л о р и с т ы й марки «чда» , ГОСТ 4233-77

Н а т р и й м о л е б д а т марки «ч.д.а»

К а л ь ц и й х л о р и с т ы й марки «чда» ГОСТ 450-77

М а г н и й х л о р и с т ы й марки «чда» ГОСТ 4209-77

Н и к е л ь с у л ь ф а т марки «хч» ГОСТ 2665-86

Т р и л о н Б Марки «чда» ГОСТ 10652-73

Р т у т ь марки «чда» ГОСТ 4658-73

Н а т р и й т и о с у л ь ф а т ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) марки «хч» ГОСТ244-76

К р а х м а л марки «чда» ГОСТ 7699-78

Д и м е т и л г л и о к с и м марки «чда» ГОСТ 9.302-88

К а л и й й о д и с т ы й марки «чда» ГОСТ 4232-74

Р о д а н и д к а л и я марки «чда» ГОСТ 4232-74

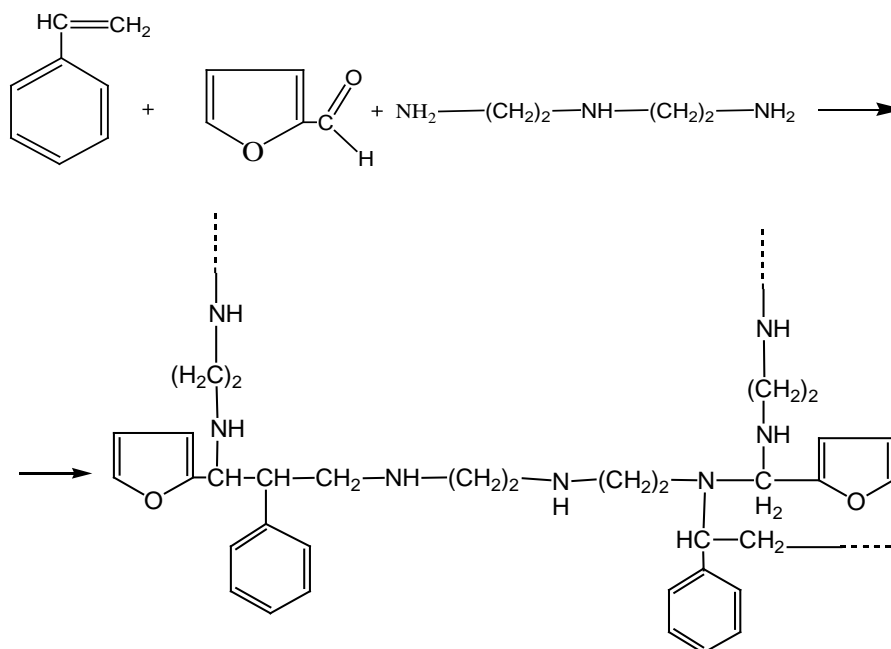
8-о к с и х и н о л и н марки «ч.д.а»

2.2. Методика получения амфолита и анионита на основе стирола, фурфурола и полиэтиленполиамина.

Получение анионита

В трёхгорлую колбу, снабжённую обратным холодильником и механической мешалкой помещали 10 г полиэтиленполиамина (ПЭПА) предварительно растворённого в 10.4 г (0.1 моль) стирола при температуре 40° С. Через 10-15 минут вводили катализатор 2.08 г ZnCl₂ (20% от веса стирола), после чего прикапывали 9.6 г (0.1 моль) фурфурола. Затем температуру повышали до 85-90° С и при этой температуре через 3-4 часа образовывалась смолообразная масса, которую переносили в фарфоровую чашку и сушили в сушильном шкафу при 90-100° С в течении 24 часов. Высушенный полимер измельчали, отмывали от низкомолекулярных веществ 5% - ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Получение анионита можно представить следующим образом:

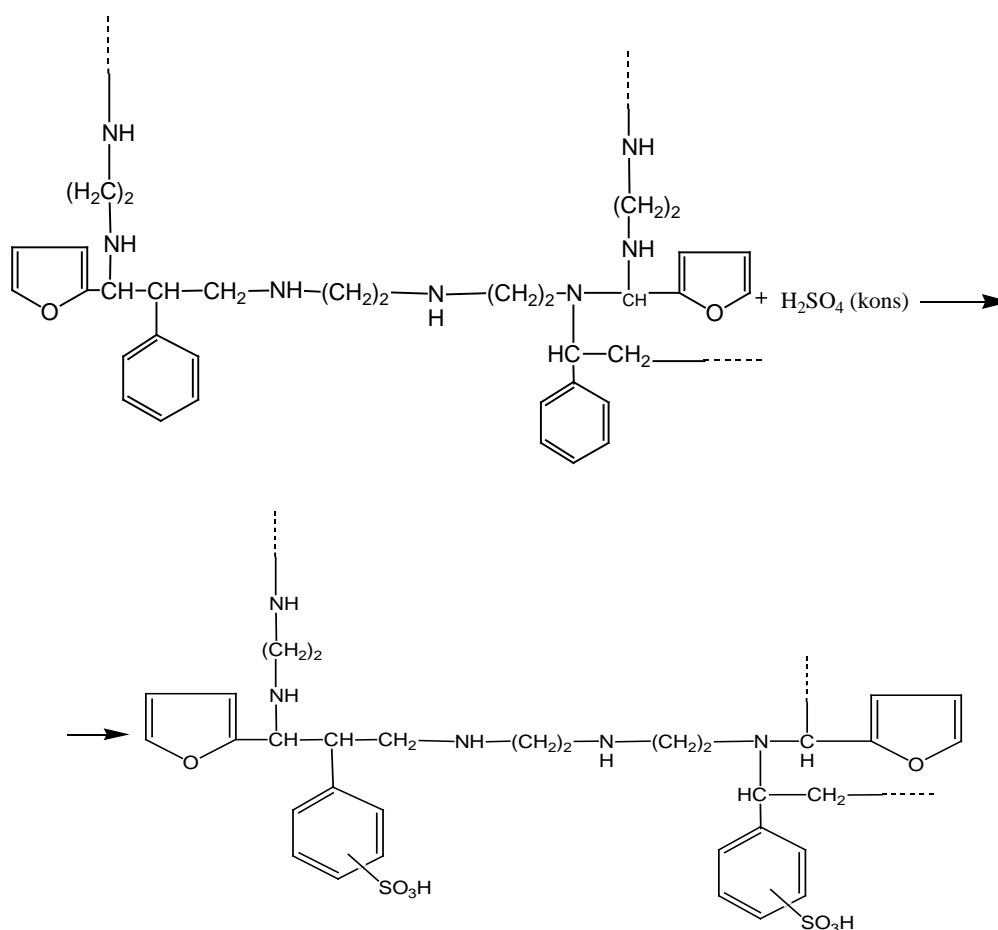


Получение амфолита

Набухший анионит в концентрированной серной кислоте помещали в трёхгорлую колбу с механической мешалкой и обратным

холодильником. Сульфирование проводили 70% концентрированной серной кислотой (мольное соотношение реагентов 1:6) при 75° С в течении 6 часов. Затем охлаждённый, сульфированный ионит промывали серной кислотой, уменьшая концентрацию последовательно до 50, 25 и 5 % и далее промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, затем высушивали полученный амфолит при 100° С в сушильном шкафу.

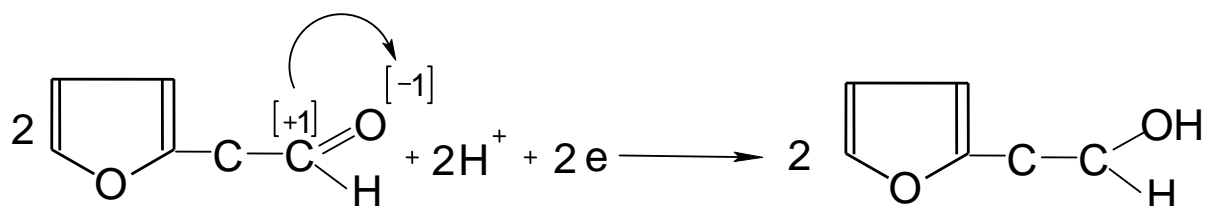
Схему сульфирования полученного анионита можно представить следующим образом:



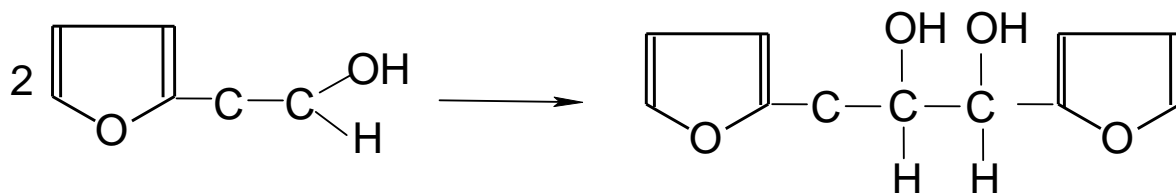
2.3. Методы исследования свойств полученного амфолита

Полярографическое определение фурфурола. Быстро и с удовлетворительной точностью фурфурол может быть определён полярографическим методом. Известно, что в реакции

электровосстановления молекулы фурфурола участвует один электрон и протекает по следующему механизму [99-100].



Образующийся радикал, подобно многим ароматическим радикалам, довольно устойчив, и для него наиболее вероятна реакция димеризации с образованием дигидрофурина:



Полярграфические измерения проводили на полярографе LP-7 . Съёмка полярограмм производилась при чувствительности 200 мкА/мВ и скорости наложения напряжения 400 мВ/мин.

Ртутный капельный электрод имел следующие характеристики: $m=2.1$ мг/сек, время $\tau=2.31$ сек. Характеристики капилляра снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Полярграфические исследования проводили в термостатированных условиях при $15 \pm 0.2^\circ\text{C}$. На основе стандартного раствора готовили растворы различной концентрации. Приготовленные растворы подвергали полярграфированию. На полярграфических кривых «сила тока - напряжение» измеряли высоту волны для всех концентраций исследуемого фурфурола и по этим данным строили калибровочную кривую.

Ход анализа. Поликонденсацию фурфурола, стирола и ПЭПА проводили в трёхгорлой колбе, снабжённой механической мешалкой,

термометром и обратным холодильником. Течение реакции поликонденсации контролировали по изменению концентрации фурфурола.

Пробы реакционной смеси отбирали пипеткой, переносили в предварительно взвешенную колбу объёмом 25 мл, растворяли в этиловом спирте, после чего вносили определенное количество этого раствора в мерную колбу ёмкостью 25 мл, доводили до метки смесью равных частей 0.1 N растворов NaOH и CH₃COOH. Приготовленные растворы с различной степенью завершённости реакции подвергали полярографированию. О глубине поликонденсации судили по количеству фурфурола, не вступившего в реакцию. По калибровочному графику находили концентрацию фурфурола и рассчитывали содержание остаточного фурфурола в пробе .

Определение бромного числа по методу Кноппа . Бромид-броматный раствор состоит из смеси 2,784 г KBrO₃ и 20 г KBr . Раствор Кноппа готовят из 5,568 г KBrO₃ плюс 40 г KBr , эту смесь растворяют в одном литре воды. Для проведения анализа готовят 10% раствор соляной кислоты, 10% раствор йодистого калия и 0.1 N раствор тиосульфата натрия.

Ход анализа: В две конические колбы помещают точно взвешенные по 0.1-0.2 г испытуемого полимера, заливаю 10 мл CCl₄ или хлороформ . Параллельно готовят контрольный без навески полимера раствор . Затем в колбы добавляют 25 мл бромид-броматного раствора и 10 мл 10 % раствора соляной кислоты .

Содержимое колбы осторожно взбалтывают и оставляют в тёмном месте на 4 часа. Затем к 15 мл КJ приливают 150 мл дистиллированной воды и выделившейся йод оттитровывают 0.1 N раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала .

Бромное число (б.ч.) вычисляют по формуле :

$$B.ч. = \frac{(a-b) \cdot 0.008 \cdot 100}{g}$$

где :

a – количество тиосульфата натрия израсходованного на титрование контрольного раствора, мл

b – количество тиосульфата натрия израсходованного на титрование раствора с навеской полимера , мл ;

0.008 – количество брома соответствующее 1 мл 0.1 N раствора тиосульфата натрия , г;

g – навеска полимера , г .

2.4. Методики определения сорбционных и физико- химических свойств в соответствии с ГОСТом.

Определение влажности – ГОСТ 10898.1 – 84. 3–4 г амфолита взвешенного в бюксе с точностью до 0.0002 г, высушивали в термощкафу при температуре $70 \pm 5^{\circ}C$ до постоянного веса. Перед взвешиванием бюкс с навеской амфолита охлаждали в эксикаторе над хлористым кальцием. Содержание влаги (W , %) вычисляли по формуле:

$$W = \frac{P - P_1}{P} \cdot 100, \%$$

где : P – вес амфолита до сушки, г;

P_1 – вес амфолита после сушки, г.

Определение насыпного веса – ГОСТ 10898.2 – 84. В мерный цилиндр объёмом 50 мл вносили 10 г воздушно – сухого амфолита и пробу встряхивали до прекращения усадки слоя ионита. Насыпной вес определяли по формуле:

$$B_n = \frac{P}{V}, \text{ г/мл}$$

Где : P – вес амфолита, г;

V – объём, мл.

Определение плотности амфолита в гидратированном состоянии – ГОСТ 10898.3 – 84. Навеску набухшего амфолита (2-3 г) после отделения капельной воды помещали в сухой, откалиброванный по дистиллированной воде метки, удаляли воздух, термостатировали, а затем взвешивали. Плотность иониты в гидратированном состоянии (V , г/мл) вычисляли по формуле :

$$V = \frac{P \cdot V_B}{P + P_1 - P_2}, \text{ мг/л}$$

где :

P – вес амфолита , г ;

P_1 – вес пикнометра, заполненного водой, г ;

P_2 – вес пикнометра с водой и амфолитом, г ;

V_B – плотность воды , г/мл .

Определение удельного объёма набухшего амфолита ГОСТ10898.4 – 84. Удельный объём определяли по формуле :

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}, \text{ мл/г}$$

где : V – объём набухшего амфолита , мл

m – масса испытуемого амфолита , г ;

W – массовая доля влаги , % .

Определение полной статической обменной ёмкости – ГОСТ 20255.1–89. Полную обменную ёмкость амфолита определяли по 0.1 N раствору NaOH . Навеску амфолита (в пересчёте на 1 г сухого вещества) заливали 100 мл 0.1 N раствора едкого натра и выдерживали в течении 24 часов. Затем 25 мл фильтрата титровали 0.1 N раствором соляной кислоты в присутствии 2-3 капель смешенного индикатора. Обменную ёмкость рассчитывали по формуле :

$$E = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot 100}{m(100 - W)} \cdot c, \text{ мг \cdot экв/г}$$

где: V – объём рабочего раствора , мл;

K – коэффициент , равный отношению объёма рабочего раствора к объёму раствора , взятому на титрование ;

V_1 – объём раствора , израсходованный на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом , мл ;

m – масса ионита , г;

W – массовая доля влаги , % ;

c - заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования , N ; $c = 0.1 N$ для всех ионитов;

K_1 и K_2 – коэффициенты поправки соответственного рабочего раствора и раствора для титрования.

Определение динамической обменной ёмкости амфолита– ГОСТ 20255.2-89. Подготовку амфолита к испытанию проводили по ГОСТ 10896 и после подготовки амфолит хранили в закрытой колбе под слоем дистиллированной воды. Пробу амфолита из колбы переносили в цилиндр вместимостью 100 см^3 и уплотняли слой амфолита постукиванием твёрдую поверхность дна цилиндра до прекращения осадка . Объём амфолита доводили до 100 см^3 и с помощью дистиллированной воды переносили амфолит в колонну, следя за тем чтобы из колонки сливали оставляя над уровнем амфолита слой высотой 1-2 см. Амфолит в колонке промывали дистиллированной водой, пропуская её сверху вниз со скоростью $1,0 \text{ дм}^3/\text{ч}$. При этом амфолит отмывали от кислоты (по метиловому оранжевому). При пропускании через колонку с амфолитом рабочий раствор концентрации $0.1 N$, фильтрат собирали в цилиндры вместимостью 250 см^3 . Во втором и последующем циклах насыщения перед появлением ионов рабочего раствора в фильтрате (определяли после первого цикла) фильтрат собирали по 100 и 250 см^3 соответственно концентрациям рабочего раствора. После появления в пропорции фильтрата ионов рабочего раствора вычисляли общий объём фильтрата. Для определения

полной динамической обменной ёмкости продолжали пропускать раствор до выравнивания концентрации фильтрата с концентрацией рабочего раствора. Контроль насыщения в этом случае проводят титрованием пробы раствором кислоты со смешанным индикатором до изменения окраски. Динамическую обменную ёмкость (D) в молях на кубический метр ($\text{г} \cdot \text{экв}/\text{м}^3$) до появления ионов рабочего раствора в фильтрате вычисляли по формуле:

$$D = \frac{V_{\phi} \cdot c \cdot 1000}{V}$$

где, V_{ϕ} – общий объём фильтрата, пропущенного через амфолит до появления ионов рабочего раствора, см^3 ;

c – концентрация рабочего раствора, см^3 ;

V_c – объём амфолита, см^3 .

Скорость сорбции некоторых ионов в статических условиях на амфолите определяли следующим образом: 10 образцов амфолита в Na – форме по 0.25 г в пересчёте на сухой продукт, каждый образец помещали в конические колбочки на 50 мл 0.1 N раствора CaCl_2 и выдержали пробу в контакте с раствором определённое время при взбалтывании. Через разные промежутки времени последовательно брали из колб по 10 мл раствора и определяли в них содержание иона Ca^{2+} и др. По полученным данным строили кинетические кривые сорбции.

Потенциометрическое титрование амфолита Одинаковые навески амфолита (0.25 г) в H-форме заливались 0.1N раствором NaCl уменьшающими порциями и 0.1 N раствором NaOH увеличивающими порциями, а в Na-форме заливались 0.1N раствором NaCl уменьшающими порциями и 0.1 N раствором HCl увеличивающими порциями так что суммарный объём в каждой колбе оставался равным 25 мл. Растворы с навесками оставляли на 7 суток. По полученным данным pH равновесного

раствора строили кривые потенциометрического титрования, зависимость рН от количества добавленной щёлочи/кислоты в мг-экв/г.

Термическая устойчивость в воде. Образцы воздушно–сухих амфолитов в Н–форме (5 г) кипятили в 100 мл дистиллированной воды в круглодонных колбах с обратным холодильником в течении определённого времени. После термообработки ионит отделяли от фильтрата, сушили до воздушно–сухого состояния, определяли потерю веса и обменную ёмкость. Параллельно анализировали фильтрат.

Термическая устойчивость на воздухе. Образцы воздушно–сухого амфолита в Н–форме (5 г) прогревали в термощкафу при температуре 180°С в течении определённого времени определяли обменную ёмкость, потерю в весе после прогрева образцов.

ИК – спектры снимали на двулучевом спектрографе IR – 20 . Образцы исходных веществ и катионита применялись в виде прессованных таблеток с KBr .

Масс – спектроскопические исследования амфолита проводили на масс – спектрометре МИ – 1201 АГМ [101].

Сорбционную способность полученного амфолита по ионам Ca^{2+} , Mg^{2+} определяли трилометрическим методом; Cu^{2+} - йодометрическим [102], Ni^{2+} , MoO_4^{2-} , UO_2^{2+} - фотоколориметрическим методом на спектрофотометре СФ–14; Cl^- , SO_4^{2-} - нефелометрическим методом [103].

Определение ионов кальция. В коническую колбу приливают отмеренный мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют 10 – 15 мл аммонийной буферной смеси, на кончике шпателя индикатора хромоген чёрный и раствором Трилона – Б до синего цвета. Определение повторяют четыре раза и результаты записывают в таблицу . Из четырёх близких результатов рассчитывают средний и рассчитывают граммовое содержание Ca^{2+} по формуле:

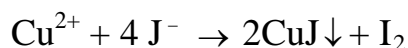
$$g_{Ca} = \frac{N_{Tb} \cdot V_{Tb} \cdot \mathcal{E}_{Ca}}{1000}$$

где : N_{Tb} – нормальность Трилона – Б ;

V_{Tb} – количество Трилона – Б пошедшее на титрование аликвотного объёма исследуемого раствора, мл;

\mathcal{E}_{Mg} – эквивалент кальция, г.

Определение ионов меди йодометрическим методом. В коническую колбу с исследуемым раствором меди приливают из мерного цилиндра 15 мл 20 % - ного раствора КJ и 2 мл 10 % H_2SO_4 , колбу накрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на 5 минут для завершения реакции :



Образовавшуюся бурую муть титруют раствором тиосульфата натрия до бледно – жёлтого цвета, затем приливают 5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Опыты повторяют 4 раза , из близких трёх значений вычисляют средний результат и рассчитывают граммовое содержание Cu^{2+} по формуле :

$$g_{Cu} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot \mathcal{E}_{Cu}}{1000}$$

Определение ионов никеля фотоколориметрическим методом на приборе СФ -14. К 20 мл испытуемого раствора помещенного в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 -2 капли 1 N соляной кислоты, 0.5 мл раствора 0.05 М йода, 0.5 мл 0.05 М спиртовой раствор диметилглиоксима, 2.5 мл 1 N NaOH и объём доводят водой до 50 мл. После перемешивания измеряют интенсивность окраски, используя спектрофотометр СФ – 14 . Эталонные растворы готовят в аналогичных условиях, обязательно соблюдая исходный объём раствора, содержащего никель и указанный порядок прибавления реактивов. Содержание никеля в эталонных

растворах может быть от 0.005 до 0.1 мг в 50 мл раствора . Содержание никеля на контрольном растворе определяют по формуле :

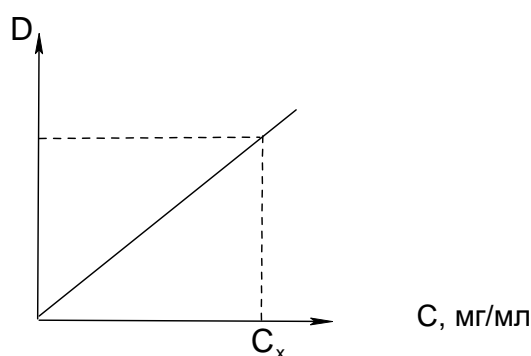
$$g_{Ni} = \frac{C_x \cdot V}{V_a}$$

где : C_x – концентрация ионов никеля в растворе , мг/л;

V – объём раствора , содержащий никель , мг/л;

V_a – объём аликвоты , мл.

На основании полученных данных строят калибровочный график.



Калибровочный график

Определение уранила с 8-оксихинолином фотоколориметрическим методом на приборе СФ -14. Для проведения анализа рН раствора, соли уранила не содержащего мешающих элементов, доводят до 7-9 при помощи гидроокиси натрия и прибавляют 5 мл раствора 8-оксихинолина (1% 8-оксихинолина в 70%-ном этиловом спирте). Урановый комплекс экстрагируют двумя последовательными порциями хлороформа по 5 мл. Раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр и измеряют пропускание при 425 мкм.

Определение ионов молибдена фотоколориметрическим методом на приборе СФ -14 ГОСТ 11930.11-79. Из мерной колбы вместимостью 100 см³ отбирают 5-10 см³ анализируемого раствора винной кислоты, 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см³ 1%-ного раствора сернокислой меди, 10 см³ 10%-ного раствора тиомочевины, 5 см³

10%-ного раствора роданистого аммония. После прибавления каждого реактива содержимое колбы перемешивают, разбавляют дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют на фотоколориметре с зелёных светофильтром ($\lambda=490$) в кювете с толщиной погашающего слоя 50 мм. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт, раствор которого используют в качестве раствора сравнения. Содержание молибдена находят по градуировочному графику. Массовую долю молибдена (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{100 \cdot m \cdot 100}{V_{m_1}}$$

где : m – масса молибдена найденная по градуировочному графику, г;

V – аликвотная часть анализируемого раствора , см³;

m_1 – масса навески, г.

Нефелометрические определение хлорид и сульфат-ионов.

Нефелометрические определение хлорид-иона основано на осаждении его с нитратом серебра. Хлорид серебра выделяется в виде стойкой мути.

Для проведения анализа готовят стандартный раствор хлорида калия концентрации 0,1мг/1 мл, 0,5% раствор желатина, 0,1 М раствор азотной кислоты и 0.005 М раствор нитрата серебра.

Ход анализа: Объём полученного для анализа раствора в мерной колбе ёмкостью 100 мл доводят водой до метки; раствор тщательно перемешивают. В мерную колбу ёмкостью 50 мл последовательно помещают 5 мл исследуемого раствора, 10 мл HNO₃, 2 мл желатина, воду для предварительного разбавления примерно до объёма 35 мл, 10мл AgNO₃, доводят объём до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. Через 5 минут раствор переносят в кювету нефелометра и

измеряют рассеивание света не менее 3 раз; из полученных отсчетов берут среднее.

Аналогично готовят серию стандартных растворов. Для этого отбирают микропипеткой 2; 4; 6; 8 мл стандартного раствора и обрабатывают его, как описано выше.

По полученным данным строят калибровочный график.

Для определения сульфат-ионов пользуются методом калибровочного графика. В качестве стандартного раствора обычно применяют разбавленный раствор серной кислоты, концентрация которого точно известна.

Сульфат бария осаждают в солянокислой среде на холоду в присутствии желатина как стабилизатора суспензии.

Ход анализа: В колбу ёмкостью 500 мл помещают 12,50 мл точно 0,05н раствора серной кислоты, доводят объём водой до метки и перемешивают. Такой раствор содержит 0,05 мг SO_3 в 1 мл. Этот раствор служит исходным для приготовления стандартных растворов при построении калибровочного графика.

В мерную колбу ёмкостью 100 мл помещают 2 мл BaCl_2 , разбавляют немного водой и прибавляют 3 мл желатина. Затем при помешивании вводят определённое количество титрованного раствора серной кислоты, быстро доводят объём водой до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. Через 3-5 минут раствор переносят в кювету нефелометра и проводят измерение.

Измерение повторяют не менее 3 раз и из полученных отсчетов берут среднее значения.

Аналогично готовят серию стандартных растворов (6-8 колб), содержащих 0,135-1,00 мг SO_3 в 100 мл, и измеряют рассеяние света нефелометром.

По полученным данным строят калибровочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию SO_3 (в мг на 100 мл раствора), а по оси ординат - показания шкалы нефелометра.

Определение химической устойчивости амфолита по отношению к растворам кислот и щелочей. Две навески амфолита по 1.0 г каждая в пересчёте на сухой продукт в Н – форме помещали, в круглодонные колбы на 250 мл, снабжённые обратным холодильником, и заливали одну 100 мл 5 N раствором серной кислоты, а другую - 100 мл 5 N раствором едкого натра. Содержимое колб выдерживали в течении 5 часов на кипящей водяной бане. Затем смесь охлаждали на воздухе до комнатной температуры, отделяли фильтрат от ионита. Амфолит переводили в гидроксильную форму и определяли полную обменную ёмкость в статических условиях, а также удельный объём и окисляемость фильтрата.

Химическую устойчивость амфолита (X, %) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{E_1}{E_0} \cdot 100,$$

где: E_0 - полная обменная ёмкость ионита до контакта с кислотой или щёлочью;

E_1 - полная обменная ёмкость ионита после контакта с кислотой или щёлочью.

Радиационная устойчивость амфолита в воде характеризовалась потерей обменной ёмкости, веса и изменением набухаемости. Для определения радиационной устойчивости в ампулы из молибденового стекла брали 2 г амфолита, заливали 4 мл дистиллированной воды и запаивали. Облучение проводили на γ - источнике Co^{60} с мощностью дозы 500 рен/сек. Потери ёмкости рассчитывали по результатам титрования амфолита:

$$P_E = (E_0 - E) \cdot \frac{100}{E}, \%$$

E_0 и E – обменная ёмкость амфолита до и после облучения.

ЭПР – спектры. Образцы амфолита в воздушно сухом состоянии прогревали в вакууме в течении определенного времени. Спектры регистрировали на спектрометре ЭПА – 2м .

Газо–жидкостным методом хроматографии ЛХА – 7А исследовали продукты радиолиза после облучения образцов амфолита [104].

Исследование кинетических закономерностей реакции сульфирования проводили на полимере синтезированным путём поликонденсации фурфурола, стирола и ПЭПА.

Величину превращения A измеряли как функцию от времени. Эффективный коэффициент диффузии вычисляли по формуле :

$$D_{эф} = \frac{Bt - r^2}{\tau \cdot \pi^2}$$

где: τ - время , сек;

r – радиус зерна , см ;

Bt – находили из зависимости $Bt = f(A)$ по таблице Бойда [105].

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование кинетики поликонденсации анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА

Кинетические характеристики химических реакций являются в настоящее время основными количественными показателями, которые используются для создания научных основ рационального управления процессами. С другой стороны, закономерности химической кинетики являются также базой для развития теории химического строения, так как реакционная способность тех или иных атомов или групп атомов в молекулах определяется не только природой атомов, учитывающих в различных превращениях, но и влияниями на них других атомов и групп составляющих молекулу в целом [106,107]. При изучении любой химической реакции практический интерес представляет изменение во времени концентрации отдельных компонентов, участвующих в ней. Реакцию поликонденсации стирола с фурфуролом и ПЭПА проводили на основании известных теоретических трактовок реакции поликонденсации, согласно исследованиям описанным в монографиях В.В.Коршака, Е.Н.Виноградовой, Г.Петрова, посвященных получению высокомолекулярных соединений реакцией поликонденсации [107,108]. Существуют различные методы исследований кинетики химических реакций. Нами при поликонденсации стирола с фурфуролом в присутствии ПЭПА изменение концентрации фурфурола определяли по его не прореагировавшему количеству [100,109].

С целью выяснения влияния структуры и свойств исходного анионита, а также условий синтеза, на структуру и свойства амфотерного ионита с целью выбора вариантов синтеза амфолитов с высокими показателями эксплуатационных свойств, было изучено влияние соотношения исходных веществ при получении анионита на свойства

амфолита. Известно, что фурфурол при взаимодействии со стиролом и ПЭПА является не только конденсирующим, но также мостикообразователем и от его концентрации зависят основные сорбционные и физико-химические свойства полученного анионита. Поликонденсацию анионита проводили при следующих соотношениях стирола к фурфуролу в присутствии 10% ПЭПА от веса исходных веществ.

На основании проведённых исследований за оптимальные условия проведения синтеза анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА принято: температура реакции-90⁰С, количество катализатора ZnCl₂ – 0.015 молей на моль фурфурола и мольное соотношение стирола к фурфуролу 1:1 в присутствии 10% ПЭПА от веса исходных веществ.

3.2 Исследование реакции сульфирования анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА

Для получения полимерных комплексообразующих полимеров выгодно использовать реакции химических превращений. Реакции химических превращений различных полимеров с целью получения ионитов посвящено большое количество работ, в которых авторы исследуют влияние продолжительности реакции, концентрации катализатора и различных веществ на степень превращения полимера.

Имеются работы по изучению кинетики реакции химических превращений, с целью выявления механизма реакции и лимитирующие стадии всего процесса полимераналогичных превращений. Синтез ионитов путём химических превращений на поликонденсационных материалах весьма ограничен. Это объясняется недостаточной активностью в полимераналогичных превращениях поликонденсационных матриц, что сильно сказывается в относительно жестких условиях, характерных, например, для введения сульфо-групп. Известно, что полимерные материалы полученные на основе взаимодействия фурфурола с

различными соединениями высокотермостабильны. В качестве полимерной матрицы для введения активных групп нами был использован анионит на основе стирола, фурфурола и ПЭПА. Используя фурфурол в качестве сшивающего агента, нами сделана попытка получить амфолит поликонденсационного типа, который по своим физико-химическим и сорбционным свойствам не уступал бы амфолитам полученных на основе промышленных марок анионитов АН-22, АН-31, АВ-16 и др. сополимеров стирола с дивинилбензолом, поливинилхлоридом, полиэтиленом и различных углей [110].

Использование фурфурола, с одной стороны обусловлено тем, что он является доступным и достаточно дешёвым сырьём сельскохозяйственной промышленности Узбекистана, а с другой – иониты полученные на его основе обладают повышенной термо – химо – радиационной устойчивостью ионитов, вследствие наличия в структуре исходного полимера ароматических ядер и гетероциклического фуранового цикла.

Условие процесса сульфирования данного анионита подбирали из опытов применительно к реакциям сульфирования ионообменных полимеров.

Эффективность процесса сульфирования зависит от размера и формы зёрен, от среды в которой предварительно набухал ионит, природы и количества сульфлирующего агента, температуры и продолжительности. Скорость сульфирования в значительной степени зависит от степени сшивки. Чем сильнее сшит анионит, тем медленнее протекает процесс диффузии и требуется длительное время для завершения реакции. Процесс сульфирования протекает неравномерно, в первую очередь сульфивируется поверхностный слой зёрен анионита, вследствие чего могут возникнуть напряжения и разрывы, которые приводят к разрушению структуры полимера. Для устранения внутренних напряжений, а также улучшения кинетических и механических свойств, анионита перед сульфированием

подвергали набуханию в различных кислотах. Были использованы хлорсульфоновая кислота, 5% олеум, химически чистая концентрированная серная кислота и техническая серная кислота. При использовании хлорсульфоновой кислоты степень превращения соответствует 45-50%, т.е обменная ёмкость по NaOH соответствует 1.5-1.8 мг-экв/г. Использование олеума приводит к ухудшению механической прочности ионита. Наиболее приемлемыми в качестве сульфорирующего агента были как химически чистая серная кислота, так и техническая серная кислота, при этом длительность набухания – 8 часов. Условия сульфирования: температура $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$, продолжительность – 6 часов.

Влияние продолжительности сульфирования на свойства амфолита. Сульфирование анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА проводили химически чистой концентрированной серной кислотой при кипении реакционной смеси согласно методики [111].

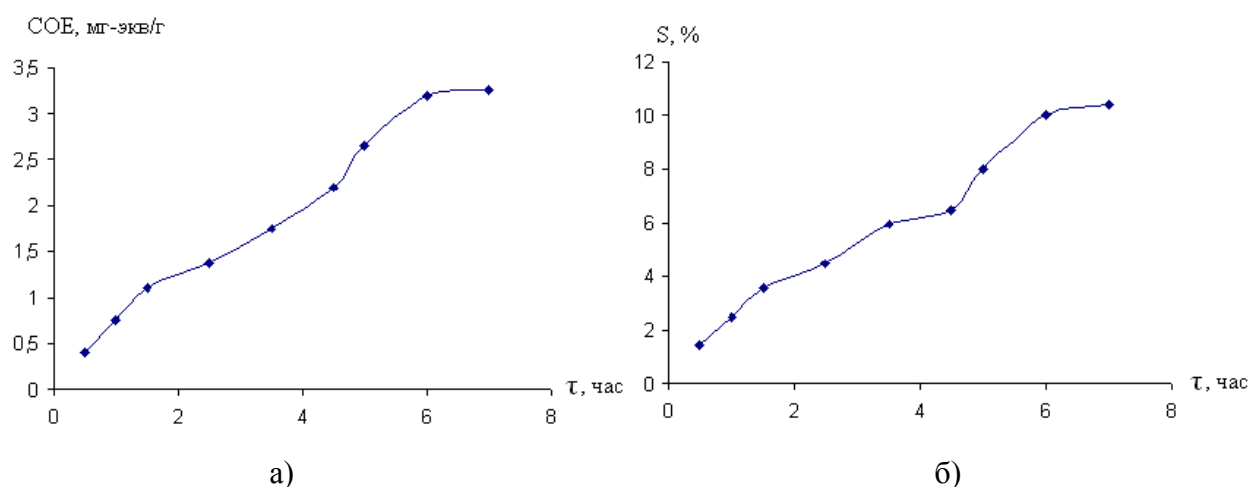


Рис. 1. а - зависимость обменной ёмкости от времени, б - зависимость количества серы от времени.

Из приведённых графиков видно, что наиболее оптимальным временем сульфирования анионита является 5.5-6 часов. При этом обменная ёмкость рассчитанная по содержанию серы в полимере и обменная ёмкость определённая алкалометрическим титрованием по 0.1 N раствору NaOH соответствуют друг другу.

Влияние количества серной кислоты и температуры на свойства амфолита. Сульфирование анионита проводили 70% серной кислотой, в которой полимерные зёрна набухают при комнатной температуре на 120%.

Наибольшая степень превращения достигается при введении в реакционную смесь четырех молей серной кислоты на моль полимера.

Продуктом сульфирования является амфолит обменная ёмкость которого 5.6-6.0 мг-экв/г по 0.1 N раствору едкого натрия, удельный объем составляет 2.8 мг/г.

В поисках оптимальных условий проведения реакции сульфирования анионита реакцию проводили в среде серной кислоты при 60, 70, 80°C. Наиболее приемлемой температурой сульфирования принято 70°C. Кинетические кривые определялись по содержанию введенной серы и величине статической обменной емкости по 0.1 N раствору едкого натрия. Реакция сульфирования представляет собой гетерогенный процесс, представленный в данном случае взаимодействием анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА и серной кислоты. Общая скорость гетерогенных реакций в исследуемом случае может определяться диффузией серной кислоты в полимер или, собственно, скоростью одной из стадии химической реакции.

Таким образом, в начальный период ($\tau=60$ минут, $A \leq 0.3$) реакция сульфирования полимера на основе стирола, фурфурола и ПЭПА лимитируется стадией пленочной кинетики. Далее по мере увеличения степени превращения (>60 минут, $A \geq 0.5$) на скорость реакции сульфирования возрастает влияние гелевой кинетики, т.е. внутридиффузионного процесса, который характеризуется проникновением серы вглубь зерна полимера, т.е. лимитируется стадией процесса становится диффузия серы в гранулы полимера .

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что реакция сульфирования полимера на основе стирола, фурфурола и в присутствии ПЭПА протекает с достаточно высокой степенью превращения, в начальной стадии процесса - это определяется пленочной кинетикой, а в конечной диффузией вглубь зерна ионита.

Влияние соотношения стирола к фурфуролу на свойства ионита.
Существенное влияние на степень превращения сульфирования анионита оказывает соотношение стирола к фурфуролу.

На основании проведенных исследований за оптимальные условия проведения синтеза анионита на основе стирола фурфурола и в присутствии ПЭПА температура реакции — 90°C, концентрация катализатора $ZnCl_2$ - 0.015 молей на моль фурфурола и молярное соотношение стирола к фурфуролу 1:1.

Таблица1.

Зависимость свойств амфолита от соотношения реагирующих веществ при получении анионита

Наименование показателей	Ед. изм.	Соотношение стирола к фурфуролу в молях		
		1:1	1:2	2:1
Удельный объём набухшего в воде амфолита в ОН-форме	мл/г	2.8-3.0	2.4-2.6	2.5
Насыпной вес	г/мл	0.6	0.56	0.58
Статическая обменная ёмкость по 0.1 N растворам :	мг-экв/г			
HCl		5.0-5.2	3.1-3.3	4.8-4.9
NaOH		3.3-3.5	3.1-3.2	3.3-3.4
NaCl		1.8-2.0	1.0-1.2	1.6-1.68
H ₂ SO ₄		6.1-6.3	4.2-4.4	5.8
HNO ₃		4.2-4.5	2.8-3.0	4.0-4.2
CaCl ₂		2.2	1.4-1.5	1.8-2.0
MgCl ₂		1.3	1.2	1.25
CuSO ₄		3.1-3.2	2.7	2.9-3.1

Из данных таблицы 1 видно, что амфолиты с достаточно хорошими свойствами получены при мольном соотношении стирола к фурфуролу 1:1 в присутствии 10% ПЭПА от веса исходных веществ.

Таким образом для реакции сульфирования анионита на основе стирола, фурфурола и в присутствии ПЭПА приняты оптимальные условия: $\tau = 6-7$ часов, $t = 70^{\circ}\text{C}$ мольное соотношение стирола к фурфуролу 1:1, при этом содержание серы в амфолите составляет 10-10.4% .

3.3 Исследование структуры анионита и амфолита на его основе

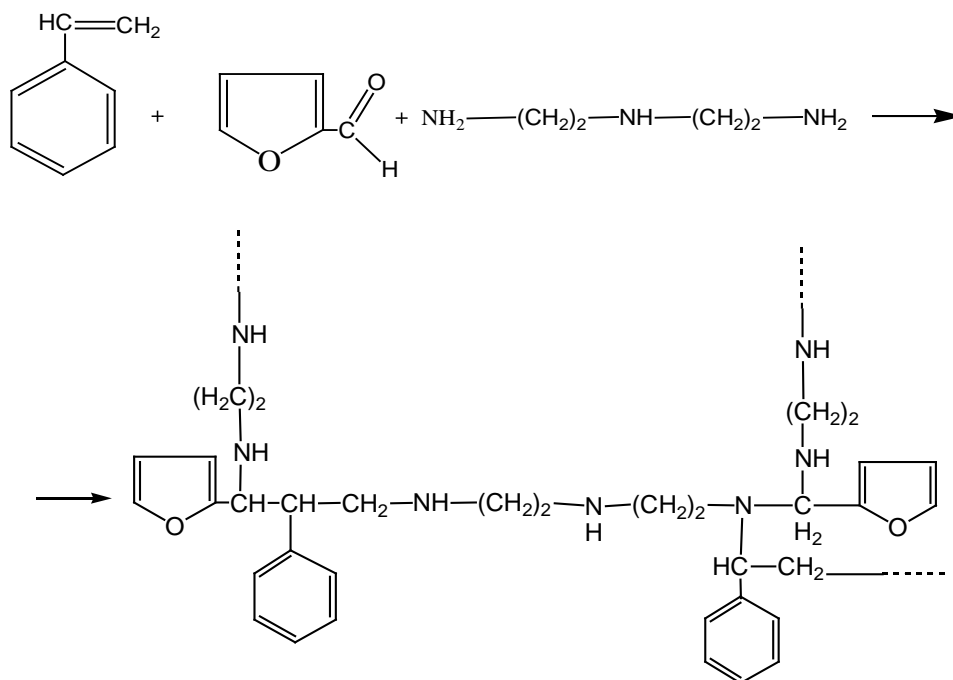
Трёхмерная структура полученного анионита и амфолита определила необходимость использования при исследовании структуры и основных свойств наряду с химическими методами анализа (элементный анализ, алкалометрическое титрование и др.) также физико-химических (потенциометрическое титрование, масс- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, фотоколориметрия, газо-жидкостная хроматография и др.) С целью установления структуры анионита и амфолита нами были использованы масс- и ИК-спектроскопические методы анализа. Для выявления участия двойных связей фуранового цикла $-\text{CH}=\text{CH}-$ в реакции поликонденсации со стиролом и ПЭПА нами были определены значения бромных чисел по методу Кноппа исходного фурфурола, полученного олигомера на основе стирола, фурфурола и ПЭПА и отверждённого полимера.

Полученные данные химического анализа показали, что значения бромных чисел соответствуют: для исходного фурфурола – 161.0, олигомера – 178.5, отверждённого полимера – 175.8, т.е. значения бромных чисел последних мало отличается от значения бромного числа исходного фурфурола. Согласно полученным данным, можно утверждать, что в реакции поликонденсации двойные связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ фуранового цикла не участвуют т. е. фурановый цикл не разрывается. Данные полученные

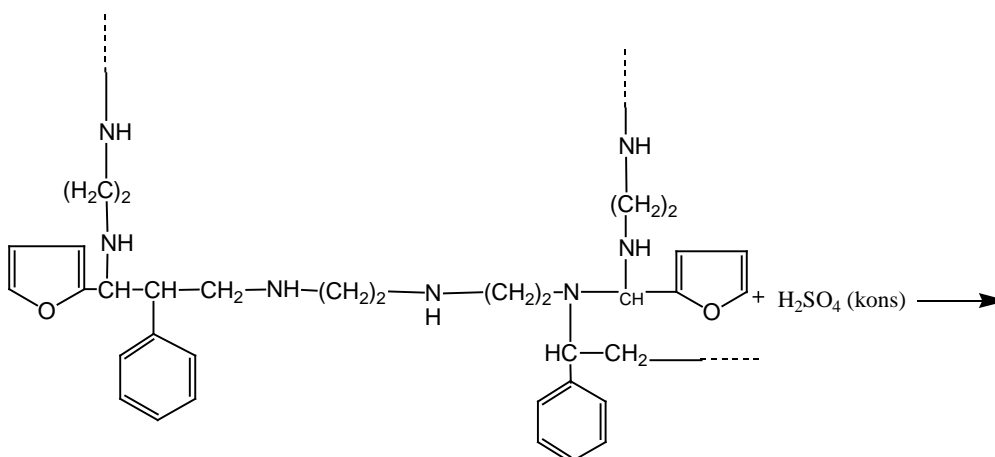
химическим анализом согласуются с результатами масс- и ИК – спектроскопических исследованиями.

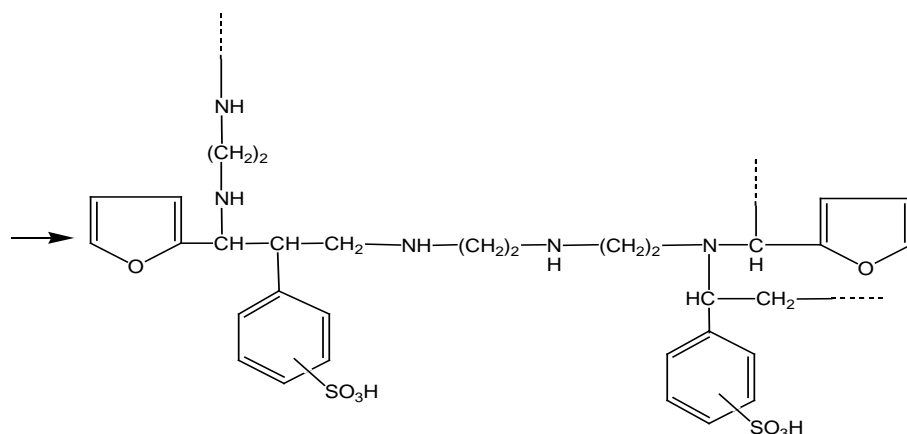
Полученные исследования позволяют сделать вывод о том, что реакция полконденсации стирола с фурфуролом и ПЭПА с последующим сульфированием протекает по следующей схеме:

1) Получение анионита:



2) Сульфирование анионита :





Снятие ИК-спектров анионита и амфолита показали наличие в их структуре $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{N}=\text{}$ групп в области $3500, 3000\text{см}^{-1}$, $1150, 650-900\text{см}^{-1}$ в спектре амфолита свидетельствуют о присутствии в его структуре SO_3H - групп (рис.2).



а)



б)

Рис.2. ИК-спектры: а-анионита, б-амфолита

Деформационные колебания в области $825-805\text{ см}^{-1}$ связаны с 1,3,4 замещением в бензольном кольце. Полоса поглощения в области 800, 875, 740 см^{-1} соответствуют $-\text{CH}=\text{CH}-$ группам фуранового кольца. Отсутствие полос поглощения в области 3200 см^{-1} свидетельствует, что в структуре полученного анионита и амфолита на его основе отсутствует карбоксильные группы (рис.2). Полученные данные ИК-спектроскопического анализа подтверждают правильность предположенной схемы получения анионита и амфолита на его основе, приведённой ранее.

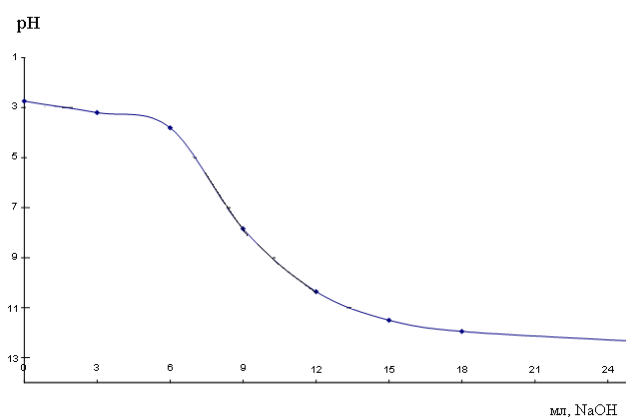
3.4 Исследование физико-химических свойств анионита и амфолита

Важное значение имеет исследование сорбционных, физико-химических и механических свойств ионообменных полимеров, позволяющих определить области применения, преимущества и недостатки полученных ионитов. Кроме этого физико-химические исследования ионитов позволяют определить пути модификации свойств ионитов. С этой целью нами подробно проведены исследования основных эксплуатационных свойств полученного анионита и амфолита на его основе.

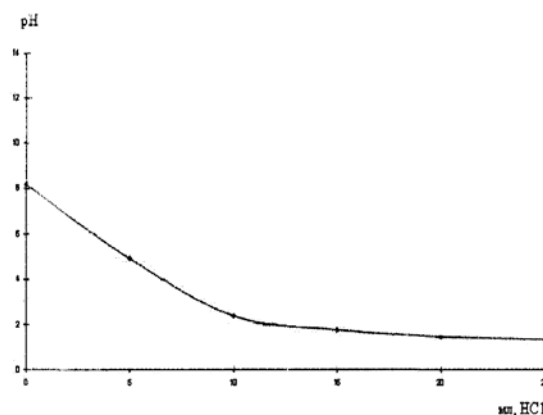
Из основных химических свойств ионитов важное значение имеет ионообменная способность, которая характеризует иониты с целью оценки их эксплуатационных свойств. Величина ее, в основном, зависит от количества ионогенных групп ионита, степени их диссоциации, а также природы и концентрации обменивающихся ионов.

Функциональность синтезированных ионитов и активность их ионогенных групп.

Для установления функциональности и степени их диссоциации были сняты кривые потенциометрического титрования амфолита в Н- и ОН- формах.



а)



б)

Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования амфолита в *α*-Н-, *β*-ОН-формах

Из рис.3 видно, что характер кривой титрования амфолита в Н-форме соответствует кривым титрования сильной кислоты, а в ОН-форме- соответствует кривой слабого основания. Исходя из характера кривых титрования, можно отметить, что функциональные группы полученного амфолита диссоциируют как в кислой, так и слабо- и сильнощелочной средах, что позволит использовать его для сорбции различных ионов в широком диапазоне рН-среды.

Таблица 2.

Основные характеристики анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА и амфолита на его основе

Ионит	Ионогенные группы	S,%	N,%	Обменные ёмкости мг-экв/г по 0.1 N растворам	
				HCl	NaOH
Анионит на основе стирола, фурфурола и ПЭПА	=NH, -NH ₂ , =N-	-	11,90	6.2	-
Амфолит на основе вышеуказанного анионита	=NH, NH ₂ -, =N-, SO ₃ H	11	11,90	5.2	5.6-6.0

Основные свойства анионита и полученного на его основе амфолита приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Физико-химические и сорбционные свойства полученных ионитов

Наименование показателей	Ед. измер.	Сульфированный анионит на основе стирола, фурфурола и ПЭПА	Анионит на основе стирола, фурфурола и ПЭПА
Влажность	%	20	18
Насыпной вес	г/мл	0.6	0.56
Удельный объем набухшего в воде ионита	мл/г	2.8	2.2
Статическая обменная ёмкость по 0,1 N растворам:	мг-экв/г		
Соляной кислоты	-//-	5.2	6.2
Серной кислоты	-//-	6.3	7.8
Азотной кислоты	-//-	4.5	4.8
Едкого натра		5,6-6,0	-
Магния хлористого		1.3	-
Кальция хлористого		2.2	-
Натрия хлористого	-//-	0.95	-
Сульфата меди	-//-	3.2	-
Механическая прочность	%	99	98

Скорость установления ионообменного равновесия

Исследование свойств различных ионитов показало, что скорость установления сорбционного равновесия в значительной степени определяются скоростью диффузии ионов вглубь зерна ионита [112].

Однако на скорость установления сорбционного равновесия оказывает влияние также и степень диссоциации кислотных групп ионитов. Скорость ионного обмена, на полученном путём сульфирования анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА, определяли в динамических условиях поглощением ионов SO_4^{2-} -из 0,1 N раствора серной кислоты в единицу времени. Амфолита использовали в OH^- – форме, т.к. увеличивают набухаемость и ионообменный процесс.

Таблица 4.

Значения обменной ёмкости полученных ионитов

Иониты	Статическая обменная ёмкость (СОЕ) по ионам SO_4^{2-} , мг-экв/г	Динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) по ионам SO_4^{2-} , г-экв/м ³
Амфолизит АНФС	3.8	1560
Анионит АНФ	2.6	1970

На рисунке 4 приведена зависимость скорости поглощения SO_4^{2-} - NO_3^{2-} ; Cl^- -ионов амфолизитом в OH^- – форме от времени. Степень обмена определяли по уравнению:

$$A = \frac{m_r}{m_\infty}$$

где, m_r – количество сорбированных ионов SO_4^{2-} -за время τ ;
 m_∞ - количество сорбированных ионов SO_4^{2-} - при равновесии .

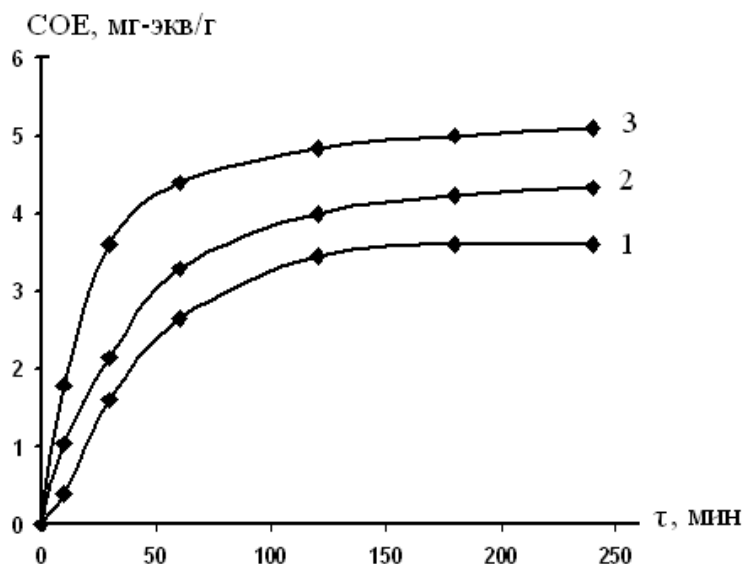


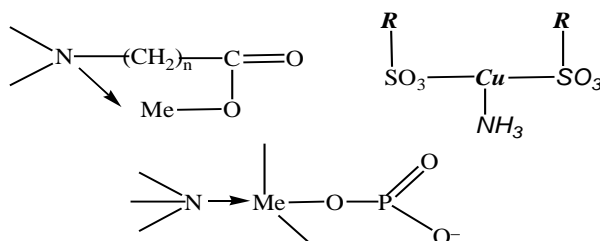
Рис.4. Сравнительные данные обмена 1)- $OH^- \rightarrow NO_3^{2-}$; 2)- $OH^- \rightarrow Cl^-$; 3)- $OH^- \rightarrow SO_4^{2-}$ полученного амфолизита АНФС

Из рисунка 4 видно, что исследуемый амфолит по кинетическим свойствам приближается к свойствам ионитов полимеризационного типа.

3.5 Исследование сорбции ионов тяжёлых металлов

Для амфолитов характерны различные типы связей металла с ионогенными группами ионита: ионные связи, смешанные ионно-координационные связи и чисто координационные [110,111]. Тип связи определяется способностью того или иного металла к образованию донорно-акцепторных комплексов и степенью диссоциации ионообменника.

Депротонированная форма ионитов обладает повышенным сродством к ионам переходных металлов. Это связано не только с тем, что атомы функциональных групп амфолитов имеют неподеленные электронные пары (т.е. являются донорами электронов), но и с образованием циклических структур в мономерном звене. Сорбция ионов переходных металлов депротонированной формой амфолитов происходит в результате одновременного образования ионной и координационной связей. При этом образуются следующие сорбционные соединения [112]:



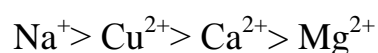
Представляло интерес изучить такие свойства амфотерного ионита, как сорбционная способность его к ионам меди, молибдена, кальция, натрия имеющие важное значение в современной технике, выявить влияние различных факторов на процесс сорбции амфолитов. С этой целью было изучено взаимодействие амфолита в OH^- и H^+ – формах с растворами солей сернокислой меди, хлористого натрия, кальция, магния. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Зависимость COE от pH

0.1N растворы	H ⁺ , SO ₄ ²⁻ -форма		Na ⁺ , OH ⁻ -форма	
	pH растворы	Сорбировано, мг-экв/г	pH растворы	Сорбировано, мг-экв/г
NaOH	12,50	5.6-6.0	-	-
NaCl	6,62	0,96	-	-
CaCl ₂	7,44	2,2	7,44	2,5-2,8
MgCl ₂	6,98	1,3	6,98	1,4-1,5
CuSO ₄	3.95-5.0	3,1-3,2	4,96	3,8
HNO ₃	-	-	1,04	4,5
H ₂ SO ₄	-	-	4,06	6,3
HCl	-	-	1,20	5,2

Данные таблицы 5 свидетельствуют о влиянии природы амфолита на сорбируемость. Найдено, что исследуемые катионы сорбируются амфолитом неодинаково и по способности к сорбции могут быть расположены в следующем порядке:



Изучение влияния ионной формы амфолита на поглощение испытуемых катионов показало, что в Na⁺-форме амфотерный ионит обладает большей сорбируемостью по сравнению с водородной формой (табл.8), что согласуется с литературными данными [88]. Было также исследовано влияние pH среды на сорбцию ионов металлов амфолитом.

Таблица 6.

Сорбция ионов металлов амфолитом АНФС

Сорбируемый ион	pH	Статическая обменная ёмкость, мг/г
молибден	1,65	372
	4,06	389
	10,05	358
уранил	2,5	252
	4,65	260
	10,5	236

Сорбция ионов металлов, в частности ионов меди (II) из растворов с использованием полиамфолитов на основе стирола, фурфурола и полиэтиленполиамина (ПЭПА) с последующей обработкой концентрированной серной кислотой с целью введения сульфо- групп, обладает рядом преимуществ, по сравнению с традиционными методами (сорбция активированным углем, цементация, электролиз): более высокой обменной емкостью и селективностью по отношению к ионам меди, меньшей чувствительностью к примесям и загрязнениям, способностью к многократной регенерации, высокой механической прочностью и чувствительностью к низким или изменяющимся концентрациям меди. Таким образом, путём снятия кривых потенциометрического титрования амфолитов в присутствии Cu^{2+} и без него с целью определения кажущихся констант диссоциации нами изучена комплексообразующая способность полученного амфолита. А также приведены сравнительные данные кривой потенциометрического титрования на амфолите АНКБ-2 (рис.5).

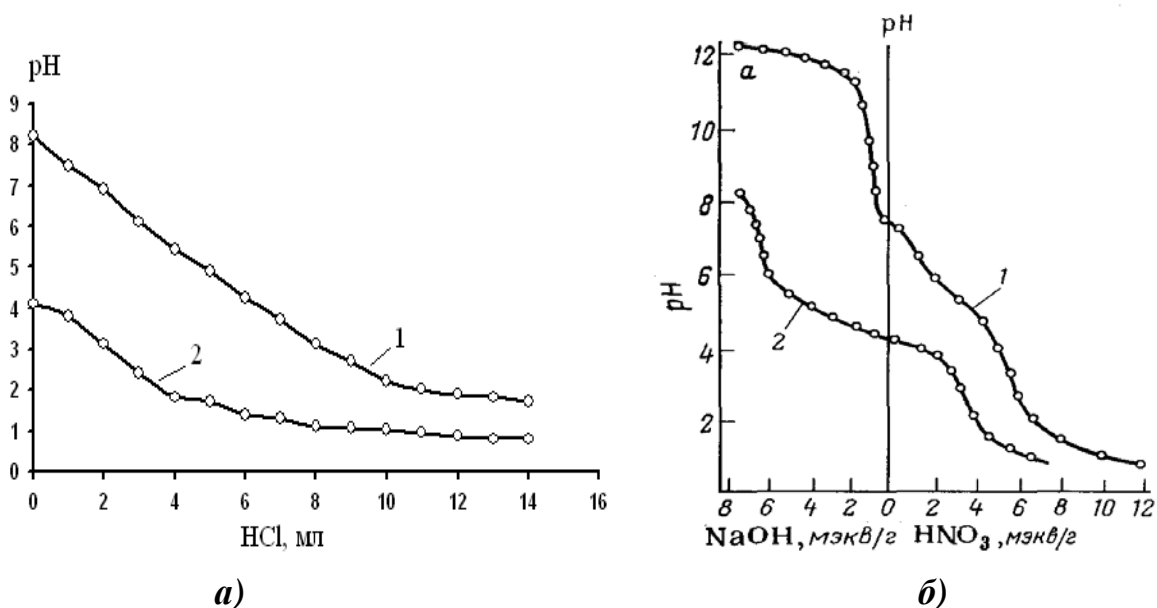


Рис.5. Сравнительные данные кривых потенциометрического титрования амфолита АНКБ-2(б) и полученного амфолита АНФС 1- без меди , 2- с медью(а)

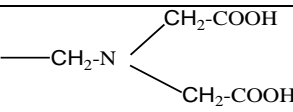
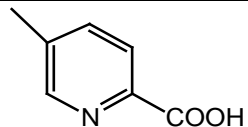
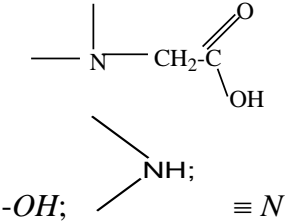
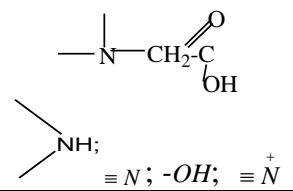
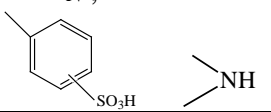
Из кривых титрования (кривая 2а) найдено, что максимальная сорбция меди происходит при $pH=3.2-4.3$ равновесного раствора. В этом интервале осадка, т.е. гидроокиси меди образуется немного. При дальнейшем повышении pH равновесного раствора выпадение, осадка увеличивается, сорбция же меди вследствие комплексообразования понижается.

В таблице 7 приведены сравнительные характеристики сорбционных способностей известных марок полиамфолитов АНКБ-50 (сополимер стирола и ДВБ, содержащий иминодиацетатные группы), АНКБ-2 (окисленный сополимер 2,5-метилвинилпиридина и ДВБ, содержащий группы пиколиновой кислоты), АНКБ-1 (модифицированный монохлоруксусной кислотой анионит АН-31), АНКБ-7 (модифицированный монохлоруксусной кислотой анионит АВ-16) и АНФС (сульфированный серной кислотой анионит АНФ) в аналогичных условиях. В таблице также приведены данные по изучению комплексообразующих свойств вышеперечисленных ионообменников. Из данных таблицы видно, что полученный амфотерный ионообменный

полимер не уступает по своим сорбционным и комплексообразующим свойствам полимеризационным маркам промышленных амфолитов. В связи с чем полученный амфолит АНФС может быть использован в процессах сорбции ионов металлов из производственных растворов.

Таблица 7.

Сорбционные характеристики некоторых полиамфолитов

Марка ионита	Характеристика <i>комплексиата</i>	Количества ДВБ, % (моль.)	Функциональные группы	Ионообменная свойства			Комплексообразующие свойства по Cu^{2+}	
				СОЕ, мэкв/г		$p\bar{K}_b$	СОЕ, мэкв/г	$\lg \bar{K}_{\text{уст}}$
				по 0,1 N HCl	по 0,1 N NaOH			
АНКБ-50	Сополимер стирола и ДВБ, содержащий иминодиацетатные группы	12		4,80	-	2,20 9,00	3,20	6,80
АНКБ-2	Окисленный сополимер 2,5-метилвинилпиридина и ДВБ, содержащий группы пиколиновой кислоты	15		7,50	-	5,9 9,13	4,25 5,80	9,20 7,18
АНКБ-1	Модифицированный монохлоруксусной кислотой анионит АН-31	-		4,38	3,38	8,25	3,42	8,43
АНКБ-7	Модифицированный монохлоруксусной кислотой анионит АВ-16	-		5,16	4,00	7,50	4,15	8,70
АНФС	Сульфированный анионит	-		5,0-5,2	5,6-6,0		3,1-3,2	

Далее нами была изучена десорбирующая способность полученного амфолита. Результаты десорбции сорбированных ионов металлов из амфолита в Н-форме приведены в таблице 10.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что исследуемый амфолит обладает достаточно высокой сорбционной и десорбционной способностью к ионам испытуемых металлов.

Десорбцию ионов меди, кальция, магния и натрия проводили 2N раствором серной кислоты. При этом амфолит, сорбировавший ион меди при промывке раствором серной кислоты выделяет 87% от общего количества сорбированной меди и 95% натрия.

Таблица 8.

Результаты десорбции сорбированных ионов металлов амфолитом в Н⁺-форме.

Десорбирующий катион	Сорбировано, мг-экв/г	Десорбирующий раствор		Десорбировано, мг-экв/г
		Н ₂ O	2N раствор H ₂ SO ₄	
Кальций	2,4	0.2	1,9	2,1
Медь	3.2	0.07	2,71	2,78
Магний	1,3	0.55	0,58	1,13
Натрий	5,6	0.2	5,12	5,32

3.6 Изучение термо-химостойкости полученного анионита и амфолита на его основе

В производственных условиях иониты часто приходится использовать в водных растворах кислот, щелочей при повышенных температурах в теплоэнергетике и т.д. [113]. Использование ионитов в высокотемпературных производственных процессах лимитируется недостаточной термостойкостью известных марок ионитовых полимеров выпускаемых промышленностью [114]. Большинство ионитов, особенно, поликонденсационного типа, согласно литературным данным, отличаются пониженной термостойкостью, вследствие чего их применение ограничено. С этой точки зрения изучение термостойкости полученного

амфолита, имеет практическое значение, т.к. позволит определить допустимые пределы температур и рекомендовать исследуемый амфолит для работы при повышенных температурах.

Нами исследована термостойкость полученного амфолита и для сравнения исследовали также анионит, полученный путем взаимодействия стирола, фурфурола и ПЭПА.

Термическую устойчивость амфолита исследовали в воде, в водных растворах кислот и щелочей, а также методом дифференциально-термического метода анализа. Термическую устойчивость характеризовали по изменению обменной ёмкости, набухаемости, потери веса ионита. Известно, что иониты полученные на основе фурфурола являются наиболее термо-химостойкими, за счёт наличия гетероциклического фуранового ядра в его структуре. Поэтому определённый интерес вызывает исследование термической и химической устойчивости полученных ионитов.

Термическую устойчивость амфолита и анионита исследовали в воде при температуре кипения воды в течении определённого времени.

Исследования термической и химической устойчивости также, величины обменной ёмкости ионитов приведенные в таблице 9 и 10 соответственно.

Таблица 9.

Влияние температуры на СОЕ ионитов

Т, °С	Время, час	Анионит			Амфолит		
		СОЕ до нагрева, мг-экв/г	СОЕ после нагрева, мг-экв/г	Потери в весе, %	СОЕ до нагрева, мг-экв/г	СОЕ после нагрева, мг-экв/г	Потери в весе, %
150	10	5,8-6,2	5,3-5,4	7	5,0-5,2	4,7-4,8	8
200	10		5,0	9		4,5	9,8
250	10		4,5	13,5		4,1	14

Таблица 10.

Устойчивость ионитов к действию кислот и щелочей

Среда	Т, °С	Время, мин	Анионит		Амфолит	
			СОЕ после нагрева, мг-экв/г	Потери в весе %	СОЕ после нагрева, мг-экв/г	Потери в весе %
5 N H ₂ SO ₄	100	30	5,0-5,1	1,5	4,4-4,6	1,6
5 N NaOH	100	30	4,8-4,9	1,7	4,5-4,6	1,8

Из данных таблиц 9,10 видно, что величина обменной ёмкости амфолита (АНФС) на основе сульфированного стирола, фурфурола в присутствии ПЭПА в результате термообработки в течении 10 часов в 150⁰С не изменяет своего значения, дальнейшее нагревание в воде и повышение температуры незначительно снижает величину обменной емкости для анионита - 7%, а для амфолита - 8%. При нагревании испытуемых анионита и амфолита на его основе в воде уменьшение величины обменной емкости связано с процессом термического десульфирования которые представляют собой реакцию гидролиза, в результате чего в водную фазу переходят SO₄²⁻.

Поэтому о термостойкости амфолитов можно косвенно судить также по изменению рН водной вытяжки. Водные вытяжки после термообработки амфолитов в течение 10 часов имели слабокислую реакцию (рН=4.8-5.6). Удельный объем испытуемых образцов амфолитов почти не меняется, следовательно, существенных изменений в каркасе амфолитов не происходит. Термическую устойчивость амфолита АНФС на воздухе исследовали методом термогравиметрического анализа. Воздушно-сухие образцы испытуемых катионитов подвергались дифференциально-термическому анализу на дериватографе системы Паулик -Эрдей.

На рис.5 представлены дифференциально-термические кривые анионита и амфолита на его основе. Кривые нагревания характеризуются одним эндотермическим эффектом для анионита при 118-140°C и 140-170°C для амфолита АНФС, которые можно отнести к обезвоживанию ионитов. Отщепление функциональных групп т.е. разложение полимера у анионита начинается под воздействием экзотермического эффекта при 270-350°C, а для амфолита АНФС— при 353-570°C. Каркас анионита и амфолита на его основе, т.е. стирола,фурфурола и ПЭПА, достаточно устойчив к действию высоких температур. При нагревание ионитов до 850°C потеря в весе составляет около 48%.

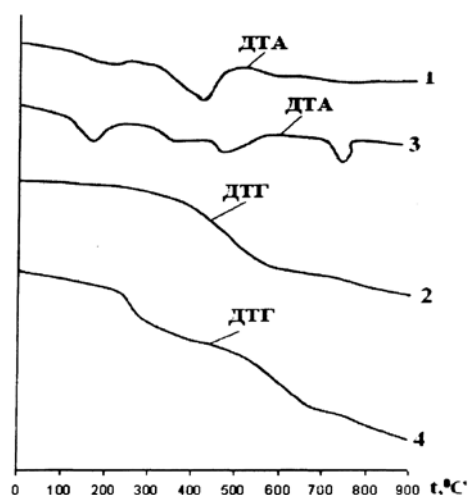


Рис.6. Термограммы амфолита АНФС — 1,2 и анионита — 3,4.

Изучение термо-химостойкости амфолита в растворах кислот и щелочей показало (табл. 11), что кипячение испытуемых анионита и амфолита на его основе в 5N растворе H_2SO_4 и 5 N растворе NaOH уменьшило обменную емкость анионита 1,5 и 1,7%, а амфолита АНФС 1,6 и 1,8%, т.е. испытуемые на основании исследований было установлено, что испытуемые амфолиты более термостойки.

Таблица 11.

Сравнительные данные химостойкости ионитов после кипячения в течении 5 часов

Иониты	Статическая обменная ёмкость , мг-экв/г		
	До кипячения	После кипячения в 1N растворе HNO_3	После кипячения в 1 N растворе NaOH
КФФ	6.8	6.5	6.8
КУ-ФС	5.2	4.8	5.0
КУ-1	3.61	2.1	2.8
КУ-2	4.6	4.2	4.5
КФ-1	6.8	6.5	6.8
АНФС	5,6-6,0	5,1-5,3	5,3-5,4

3.7. Радиационная устойчивость амфолита

Большое значение приобрели методы ионообменной технологии за три последних десятилетия в связи с переработкой растворов, содержания радиоактивные элементы. Ионообменные процессы в этом случае имеют специфические особенности, обусловленные действием ионизирующих излучений, изменяющих физические физико-химические свойства ионообменников. Такие изменения, как правило, отрицательно сказываются на условиях протекания ионообменных процессов. В некоторых случаях изменения свойств ионитов под действием радиации могут быть столь значительными, что применить их для решения конкретных задач, связанных с переработкой радиоактивных растворов, оказывается невозможным. Специфика работы в полях ионизирующих излучений высокой интенсивности выдвигает много Практических и теоретических задач, связанных с изучением действия радиации на ионообменные материалы, процессы ионного обмена, а также с поисками радиационостойких ионитов.

Для выделения из растворов и разделения многих искусственных радиоактивных изотопов широко используются ионообменные полимеры различного строения. В работах [115,116] отмечается, что амфолиты, содержащие в своей структуре сульфо-группы, обладают способностью к комплексообразованию, вследствие чего могут быть использованы для разделения некоторых металлов.

Извлечение из раствора радиоактивных элементов сопровождается воздействием на эти иониты ионизирующих излучений на амфолиты отечественного производства изложены в работах [117].

Представляло интерес исследование радиационной устойчивости синтезированного амфолита. Физико-химические свойства амфолитов, подвергнутых облучения в воде на γ -излучения Co^{60} исследовались после отмывки дистиллированной водой от продуктов разрушения. Промывные воды исследовались сначала качественно, затем количественно химическим методом. Общая кислотность раствора оценивалась алкалометрическим титрованием по фенолфталеину.

Радиационную стойкость испытуемого амфолита характеризовали по изменению наиболее важных физико-химических свойств — обменной емкости, набухаемости, потери веса. В таблице 12 приведены свойства амфолита до и после облучения. где также для сравнения приведены свойства радиационно устойчивого анионита, полученного на основе стирола, фурфурола и полиэтиленполиамина облученных в тех же условиях, взятых из литературы [118,119]. Высокую радиационную устойчивость этого амфолита авторы обуславливают наличием большого числа делокализованных π -электронов фуранового кольца наряду с конденсированными ароматическими ядрами [118].

Таблица 12.

Влияние γ -излучения Co^{60} на свойства ионитов
(Доза облучения $2 \cdot 10^9$ рад, $t=30 \pm 5^\circ C$)

Катиониты	Статическая обменная ёмкость по 0.1 N раствору едкого натра, мг-экв/г		Потери обменной ёмкости, %	Удельный объём набухшего ионита мл/г		Потери веса, %
	До Облучения	После облучения		До облучения	После облучения	
АНФС, в Н-форме: В воде	5,6	5,5	2	2,8	2.7	0.08
В воздушно-сухом состоянии	5,6	5,55	1	2,8	2.75	0.02
Катионит на основе нафталинсульфокислоты и фурфурола в Н-форме в воде	3.0	3.0	0	3.65	3.60	0.50

Газо-жидкостным методом хроматографии ХЛИА-7А были исследованы водные вытяжки испытуемых образцов на содержание продуктов радиолитиза [98]. Результаты анализа показывают отсутствие в водной среде исходных мономеров. Результаты исследования радиационной устойчивости амфолита показали, что при облучении амфолита в Н-форме не наблюдается большого различия в действии радиации на сухие и набухшие в воде амфолиты. Величина обменной емкости синтезированного амфолита уменьшалась на 1.3 и 1.8%, в то время как потери обменной емкости для анионита на основе стирола, фурфурола и ПЭПА составила 2.4%.

Полученные результаты показывают, что синтезированный амфолит более радиационно устойчив. Это по-видимому, обусловлено высокой прочностью связи углерод-сера.

Э П Р - с п е к т р ы. Образцы амфолита АНФС после облучения дозой 2 рад при температуре 300°С дают сигнал ЭПР, причем характер их для облученных и необлученных ионитов не изменяется, а увеличивается лишь интенсивность поглощения. Это свидетельствует о том, что в результате воздействия ионизирующего облучения парамагнитное состояние для полученного амфолита является основным, а не возбужденным (рис.7).

Достаточно высокую радиационную устойчивость полученного амфолита можно объяснить наличием ароматических ядер и сопряжен, фурановых циклов в полимере, которые за счет внутримолекулярного переноса энергии эффективно защищают функциональные группы, расположенные внутри той же макромолекулы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в полях с высоким уровнем радиации, наряду с известными радиационно устойчивыми ионитами, могут найти применение также полученный амфолит.



Рис.7. ЭПР-спектры амфолита АНФС:

1 — до термообработки; 2 — после термообработки.

3.8 Механическая прочность полученного амфолита

Низкая механическая прочность ионитов ограничивает применение их в некоторых областях промышленности. Получение ионитов на основе

фурфуrolа дает возможность получать ионообменные полимеры, отличающиеся повышенной механической прочностью.

Испытания механической прочности амфолита АНФС проводили двумя способами. Первый способ заключался в том, что ионит с определенным размером диаметра зерен ($d_3=0.15$ мм) подвергался взаимному истиранию в сухом состоянии и в воде на вибрационной установке при определенной частоте качания в течение 6 часов.

Второй способ заключался в чередовании в динамических условия процесса сорбции и десорбции, используя при этом 100 мл набухшего в воде амфолита с одинаковым размером диаметра зерен $=0.15$ мм. В обоих случаях сравнительную оценку механической прочности производили сопоставлением гранулометрического состава до и после испытания. Гранулометрическую стойкость оценивали в процентах после отсеивания измельченной фракции. В таблице 13 представлены результаты исследований механической прочности амфолита АНФС.

Таблица 13.

Механической прочностью амфолита АНФС	
Испытание	Механическая прочность Амфолита АНФС, %
Встряхивание в течении 6 часов:	
-в сухом состоянии	98
-в воде	96
Чередование 20 циклов сорбции и десорбции	96

Полученные результаты свидетельствуют, что механическая прочность исследуемого амфолита в обоих случаях составляет 96%, это по-видимому связано с содержанием в ионите ароматических ядер и гетероциклических группировок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получен новый анионит, путём поликонденсации стирола с фурфуролом в присутствии ПЭПА, который может быть использован для введения ионогенных групп. Сульфированием анионита получен и исследован новый амфотерный ионообменный полимер, отличающийся высокой термо-химостойкостью и механической прочностью.

2. Исследованы кинетические характеристики полученного амфолита с использованием уравнений диффузии при обмене ионов $OH \rightarrow NO_3^{2-}$; $OH \rightarrow Cl^-$; $OH^- \rightarrow SO_4^{2-}$. Результаты экспериментальных данных показали, что полученный амфолит имеет хорошие кинетические характеристики. Установлено, что полученный амфолит АНФС характеризуется повышенной стойкостью к химическим, термическим и радиационным воздействиям в воде, в водных растворах кислот и щелочей.

3. Исследованы сорбционные свойства полученного амфолита в ряду ионов металлов – медь, кальций, магний, никель, молибден и др. в зависимости от рН среды, ионной формы амфолита. Установлено, что полученный амфолит может быть использован в процессах сорбции исследуемых ионов из различных вод.

4. Изучение механизма и закономерностей комплексообразования позволило выявить такие свойства ионитов, которые дают возможность применять их в самых различных отраслях народного хозяйства. Они могут широко использоваться в прогрессивных безотходных производствах, а также могут служить решением многих экологических проблем, связанных с защитой окружающей среды.

Список используемой литературы

1. Ислам Абдуганиевич Каримов. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. - Узбекистан. 2009.
2. Сюй Хэ-Дэ. Кандидатская диссертация., Л., Ин-т высокомолекулярных соединений ЛГУ, 1961
3. В.Г.Синявский Селективные иониты. Киев. Техника 1967- С.84.
4. Лейкин Ю.А., Ратайчик В. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.3.М.,ВИНИТИ, 1971-С 86-137.
5. Kennedy J., Fichen G.E. Appl. Chem., 1958, v.8, p 465 «Химия и технология полимеров», 1959, №6. С 28.
6. Е.А. Бектуров, С.Е. Кудайбергенов, С.Р. Рафиков., Свойства растворов и комплексообразование амфотерных полиэлектролитов., Успехи химии, 1991, Т 60, №4, С 835-851.
7. Agrawal Y. K., Rao K. V., Synthesis, complexation and ion-exchange reactivity of polymethacrylohydroxamic acid. React. and Funct. Polym. №3, 1996, Т.31, С.225-235
8. Warshawsky A., Strikovskiy A. G., Jerabek K., Cortina J. L. Solvent-impregnated resins via acid-base interaction of poly(4-vinylpyridine) resin and di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid. Solv. Extr. and Ion Exch. 2, 1997, Т.15, С.259-283
9. Chiarizia R., Horwitz E. P., Alexandratos S. D., Gula M. J., Diphonix resin: A review of its properties and applications Separ. Sci. and Technol. 1-4, 1997, Т.32, С.1-35
10. Hoogeveen N. G., Hoogendam C. W., Tuinier R., Stuart C., Adsorption of weak polyelectrolytes on amphoteric oxide surfaces. Polym. News 1, 1997, Т.22, С.39

11. Изумрудов В. А., Коробко Т. А. Влияние рН на конкурентное связывание полиметакрилатных и додецилсульфатных анионов с поли-4-винилпиридиниевыми катионами различной степени алкилирования. Вестн. МГУ. Сер. 2 4, 1997, Т.38, С.261-264
12. Petruzzelli D., Mascolo G., Barile G., Tiravanti G., Marton A. STDS study for the identification of released compounds from commercial ion-exchange resins. React. and Funct. Polym. 1-2, 1997, Т.35, С.89-98
13. Булавин А. А., Соцкая Н. В., Кирш Ю. Э., Кравченко Т. А. Электромассоперенос ионов никеля через ионообменные мембраны из сульфонатсодержащих ароматических полиамидов. Электрохимия №6, 1997, Т.33, С.734-735.
14. Song C. Q., Greer A. H., Halpern M. E. Process for preparing ion exchange resins by chloromethylation of crosslinked styrene copolymers in the presence of saturated hydrocarbon swelling agents. Polymer. 12, 1998, Т.6, С.379
15. Кац Б. М., Длубовский Р. М., Кутовая Л. М., Анасапова А. Н., Макаренко И. В. Обмен катионов меди, свинца, кадмия и марганца на карбоксильном ионообменном волокне. //Ж прикл. химии. №1-2, 1998, Т.64, С.30-34
16. Зареченский В. М., Кислотно-основные свойства волокнистого комплексообразующего сорбента ПАН-АН-1. //Ж прикл. химии. №5, 1998, Т.71, С.749-754.
17. Жапаргазинова К. Х., Иманбеков К. И., Еркасов Р. Ш., Полиамфолиты на основе никотинамида, эпихлоргидрина, ди- и полиаминов. 1998, С.40-44.
18. Waly A., Abdel-Mohdy F. A., Aly A. S., Hebeish A. Synthesis and characterization of cellulose ion exchanger. II. Pilot scale and utilization in dye-heavy metal removal. J. Appl. Polym. Sci. 13, 1998, Т.68, С.2151-2157
19. Юркштович Т. Л., Капуцкий Ф. Н., Голуб Н. В. Набухание и кислотно-основные свойства ионообменных целлюлоз в водно-спиртовых средах.

Химические проблемы создания новых материалов и технологий, 1998, С.55-68, 567, 577.

20. Siyam T., Abd-Elatif Z. H. Gamma radiation-induced preparation of poly(dimethylaminoethyl methacrylate-acrylamide-acrylic acid) as exchanger. J. Macromol. Sci. A 3, 1999, Т.36, С.417-428.

21. Шункевич А. А., Маковецкий М. И., Акулич З. И., Тычинская Л. Ю., Скаковский Е. Д. Синтез и свойства водорастворимых полифункциональных полиэлектролитов на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. № 2, 1999-С.89-92, 135.

22. Шеламова О. А., Амелин А. Н., Перегудов Ю. С., Астапов А. В. Взаимодействие полиамфолита АНКБ-35 с аминокислотными комплексами меди (II). Проблемы теоретической и экспериментальной химии, 2000, С.261

23. Лавникова И. В., Желтобрюхов В. Ф. Получение ионообменного волокна путем полимераналогичных превращений в привитых цепях поликапроамид-полиглицидилметакрилат. Ж прикл. химии. №12, 2001, Т.74, С.2062-2064

24. Duru P. Erol, Bektas Sema, GenEc Omer, Patir Suleyman, Denizli Adil Adsorption of heavy-metal ions on poly(ethylene imine)immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres. J. Appl. Polym. Sci. №6, 2001, Т.82, С.197-205

25. Таджиходжаев З. А. К вопросу о термостабильности ионообменных материалов на основе вторичного сырья . Деструкция и стабилизация полимеров, 2001-С.196-197

26. Куренков В. Ф., Колесникова И. Ю., Антонович О. А. Степень связывания двухзарядных катионов в растворах (со)полимеров солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты. Ж прикл. химии. №9, 2002, Т.75, С.1521-1524

27. Sungpet A., Saithong T., Kalapanulak S. Blocking phenomenon in permeation of amines through perfluorosulfonate ionomer containing metal(II) ions. *J. Membr. Sci.* № 1-2, 2002, T.202, C.81-87
28. Sutani Kouichi, Kaetsu Isao, Uchida Kumao, Matsubara Yoshio. Stimulus responsive drug release from polymer gel. Controlled release of ionic drug from polyampholyte gel *Radiat. Phys. and Chem.* №4, 2002, T.64, C.331-336.
29. Chen Y., Zhao Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-2-amino-2-thiazoline resin and its sorption behaviors for noble metal ions. *React. and Funct. Polym.* №1, 2003, T.55, C.89-98
30. Panzner Steffen., Polyampholyte 11.12.2003
31. Zohuriaan-Mehr M. J., Pourjavadi A., Salehi-Rad M., Modified CMC *React. and Funct. Polym.* №1, 2004, T.61, C.23-31.
32. Annenkov V. V., Danilovtseva E. N., Tenhu H., Aseyev V., Hirvonen S.-P., Mikhaleva A. I. Copolymers of 1-vinylimidazole and (meth)acrylic acid: Synthesis and polyelectrolyte properties. *Eur. Polym. J.* №6, 2004, T.40, C.1027-1032
33. Dobrynin Andrey V., Colby Ralph H., Rubinstein Michael., Polyampholytes., *J. Polym. Sci. B* №19, 2004, T.42, C.3513-3553.
34. Fevola Michael J., Bridges J. Kasey, Kellum Matthew G., Hester Roger D., McCormick Charles L. pH-responsive ampholytic terpolymers of acrylamide, sodium 3-acrylamido-3-methylbutanoate, and (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride. *J. Polym. Sci. A* №13, 2004, T.42, C.3236-3251
35. Соколова Ю.В., Коряков В.Б. Сорбционное концентрирование Sc(III) при переработке силикатокарбонатной руды. *Ж.* №5, 2004.
36. Жаманбаева М.К., Шалдыбаева А.М., Абилова М.У., Концентрирование ионов никеля из водных растворов макромолекулярными полиамфолитами Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004"», КазНУ.

37. Klipper Reinhold, Schlegel Andreas, Podszun Wolfgang, Seidel Rudiger. Arsenadsorbierende Ionenaustauscher C 08 F 8/30%B 32 B 27/36.,
38. Поконова Ю. В. Амфолиты и адсорбенты из сланцевых фенолов., Химия тверд. топлива №4, 2005-С.61-64
39. Иванов В. А., Тимофеевская В. Д., Гавлина О. Т., Горшков В. И., Ярославцев А. А., Влияние температуры на равновесие обмена ионов кальция и натрия на аминофосфоновом полиамфолите Пьюролайт S950., Ж прикл. химии. №8, 2005, Т.79, С.1494-1498
40. Matsumoto Kazuaki, Hirayama Chuichi, Ihara Hirotaka, Motozato Yoshiaki. Kobunshi ronbunshu №1, 2005,Т.62, С.29-35.
41. Yadav Ganapati D., Lande Sharad V. Ion-exchange resin catalysis in benign synthesis of perfumery grade p-cresylphenyl acetate from p-cresol and phenylacetic acid. Org. Process Res. and Dev. №3, 2005,Т.9, С.288-293.
42. Jacob Stephane, Poinsignon Christiane, Popall Michael. Inorganic-organic hybrid protonic polymeric materials for fuel cells based on polycondensed and organically cross-linked sulfonyl- and styrene-functionalized alkoxy silanes. Electrochim. acta №19, 2005, Т.50, С.4022-4028
43. Рычков В.Н., Цевин А.П. Сорбция циркония из сульфатно-фторидных растворов аминокарбоксильными полиамфолитами Ж №4, 2005.
44. Муталов Ш.А. , Турсунов Т.Т. , Назирова Р.А. Решение о выдаче патента на изобретение №1237 от 18.03.2005. Способ получения анионита.
45. Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции ионов меди поликонденсационными анионитами // Пластические массы, №5, 2005
46. Senkal Bahire F., Yavuz Erdem. Ureasulfonamide polymers sorbent for selective mercury extraction. Monatsh. Chem. N 7, 2006, Т.137, С.137, 929-934
47. Поконова Ю. В. Технология получения ионитов из нефтяных остатков. //Ж прикл. химии. № 11, 2006, С.509-517.

48. Kitano Hiromi, Takaha Kohei, Gemmei-Ide Makoto P. Raman spectroscopic study of the structure of water in aqueous solutions of amphoteric polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* № 10, 2006, T.8, C.1178-1185.
49. Sukhishvili Svetlana A., Kharlampieva Eugenia, Izumrudov Vladimir. Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet. *Macromolecules* №26, 2006, T.39, C.8873-8881
50. Dou Zhi-Yu, Liu Chen-Guang, Li Xian-Feng, Zhao Cheng-Ji, Zhong Shuang-Ling, Na Hui., *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao* №3, 2006, T.27, C.586-588
51. Ulrich Serege, Seijo Marianne, Carnal Fabrice, Stoll Serge. Complexation of a weak polyampholyte with a charged nanoparticle. Fall Meeting of the Swiss Chemical Society, Lausanne, 12 Sept., 2007. *Chimia* №7-8, 2007, T.61, C.506
52. Petzold Gudrun, Schwarz Simona, Mende Mandy, Jaeger Werner. Dye flocculation using polyampholytes and polyelectrolyte-surfactant nanoparticles. *J. Appl. Polym. Sci.* №2, 2007, T.104, C.1342-1349
53. Балашова О. А., Павлов А. С., Халатур П. Г. Изучение влияния соли на полиамфолитные растворы методом стохастической динамики. *Высокомолекул. соед.* №3, 2007, Т.49, С.481-488.
54. Дружинина Т. В., Биккуллова А. Р. Исследование процесса комплексообразования меди с лигандами полимерного сорбента в твердой фазе Всероссийская Каргинская конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика В. А. Каргина, "Наука о полимерах 21-му веку", Москва, Т. 2 М.2007, 2007, С.60
55. Поконова Ю. В. Получение амфолитов из сланцевых фенолов. *Химия тверд. топлива* №1, 2007, С.43
56. Lv Junwen, Wang Kai Yu, Chung Tai-Shung Investigation of amphoteric polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membrane for both cation and anions removal. *J. Membr. Sci.* №1-2, 2008, T.310, C.557-566.

57. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.В. Ионообменные высокомолекулярные соединения .- М.1960- С.71,52-83.
58. Васильев А.А. , Герасимок Т.В. О возможности получения новолачных смол из амизола и формальдегида и сульфокислотных ионитов на их основе // ЖПХ , Т.37, 1964.-С.2733-2737.
59. Ионообменные материалы и их применение. Джандосова К.Д., Шостак Ф. Т., Ким С.М., Ласкорин Б.Н,- Сб ЦИНТИ . Алма-ата .1978.-С. 25-27
60. Карцев И.И. Синтез и исследование анионообменных полимеров на основе дифенилового эфира. Диссертация на соис. учёной степени канд. хим. наук. Алма- ата, 1973.
61. Маматов Ю.М. Полимерные материалы н основе фурановых смол и их применение.//Обзоры по отдельным производствам химической промышленности НИИТЭХИМ. – М., 1975 , №7.-С.97.
62. Каменский И. В. О реакциях образования и свойствах полимеров некоторых производных фурана: Автореф. Дисс .доктор .хим.наук .- М.: 1969-С.136.
63. Иргашева М. Синтез и исследование полиреакционных олигомеров на основе фурфурилового спирта: Авт. Дисс.канд. хим. наук.-Ташкент: 1979.-С.224 .
64. Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р. А. Поликонденсационные аниониты на основе местного сырья // Научно –техническая конференция «ТКТИ-2003», Ташкент -2003 .-С.40-42 .
65. Ризаев Н.У. , султанов А.С. , Муслимов Х.И . Синтез гидроксильных и сульфогидроксильных катионитов – Сб.: Химически активные полимеры и их применение . –Л.: Химия , 1969 .-С.41-43.
66. Муслимов Х.И., Ризаев Н.У., Салдадзе К.М., Бекмуратова В.- Сб.: Химически активные полимеры и их применение.- Л.: Химия , 1969.,- С. 56-59.

67. Назирова Р.А., Аскарлов М.А., Цвешко Г.С. Термическая устойчивость катионитов на основе фурфурола. // Ж. Прикл. химии. 1974, №6.-С.1425-1428.
68. Аскарлов М.А. , Жалилов А.Т. , Назирова Р.А. , Цвешко Г. С. Радиационная устойчивость поликонденсационных ионообменных смол на основе фурфурола. Ж. Прикл. химии .1973 , № 9. С. 2115 -2118.
69. Пулатова Ш.А Синтез и исследование ионообменников путём химических превращений некоторых фурфурольных полимеров: Дисс. канд. хим.наук.- Ташкет, 1979-С.140.
70. Катэн Ж.П. , Рюс М.А. , с . № 317210. Патент СССР. Способ получения катионитов. Кл. С08 А 27100 , №317210 от 19.03.1969 .
71. Назирова Р.А., Мухамедова М., Жалилов А.Т., Способы получения фосфорнокислого катионита: Авт. Свид. №31190, опубл. В Б.И. 1974, №21.
72. Дончева Е.Ф., Фатхуллаев Э., Жалилов А.Т. Свойства полифункциональных катионитов, синтезированных на основе госиполовых смол. // Ж. Прикл. химии 1981, №2. С.1065.
73. Хакимов Р.С., Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т.. Синтез и исследование катионообменных смол на основе фурфурола. //Ж. прикл. химии.,1983, № 9.- С.2082-2085.
74. Лейкин Ю.А., Райтачак В.С. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов. //Ж. химия и технология ВМС .М.,1971,Т.3.-С.86.
75. Таджиходжаев З. А., Джалилов А. Т. Использование технологических отходов производства в получении ионообменных материалов// Пласт. массы 6, 1997, С.25.
- 76.Таджиходжаев З. А. Получение медьсодержащего электроноинообменника методом модификации и исследование его свойств// Пласт. Массы №7, 1998.-С.27-28.
77. Поконова Ю. В. Поликонденсационные радиационностойкие технические катиониты //Перспект. матер.№3, 1998.- С.90-95.

78. Wu Yu-long, Wang Cheng-yang. Исследование по получению ионообменной смолы на основе нефтяного пека и его механизм//. Ziran kexue yu gongcheng №1, 2001, Т.34, С.95-98.
79. Назирова Р.А. , Ризаев Н.У. , Муслимов Х.И. Метод получения анионита.- Авт.свид., № 204580 , опубл. В Б.И. , 1967, №22.
80. Аскарлов М.А., Габриелян Н.А. , Назирова Р.А. Джалилов А.Т., Абдилахадов В. Исследование сорбции молибдена на фурановых анионитах.//Ж. прикл. химии, 1974.Т.47.№6. С.1309-1311.
81. Габриелян Н.А. , Абдилахадов В., Назирова Р.А. , Аскарлов М. Изучение сорбции ионов молибдена фурановыми анионитами .// Изв. Вузов «Цветная металлургия», 1975, №6. С. 85-87.
82. Аскарлов М.А., Назирова Р.А. Жалилов А.Т., Абдилахадов В. Способ получения селективного анионита: Авт. свид. №36839 , опубл. Б.И., 1974, №27.
83. Абдулахадов В. Исследование термостойкости анионитов на основе фурфурола .-Сб.: Исследование свойств и применение полимерных материалов. ТашПИ, 1974 , вып.135. С.40-45.
84. Джалилов А.Т. и др. Синтез и исследование ионообменных смол на основе производства капролактама .// ЖПХ.№9. 1991.- С.1267-1271 .
85. Назирова Р.А. , Разработка методов получения, исследование и применение ионообменных материалов на основе фурановых соединений . Диссертация на соис. учёной степени д.т.н в форме научного доклада. Ташкент 1995.
86. Гаджихожаев З.А., Джалилов А.Т. Синтез и исследование свойств катионообменных смол на основе вторичных продуктов химических предприятий .//Ж. Прикл. химии .1998 .Т.72. № 9. С.1578-1580
87. Tadzhikhodzhaev Z. A. Synthesis and physicochemical properties of amfoteric ion Chemistry // JAC , vol.72.№ 2.1999.-Pp.354-356 .

88. Tadzhikhodzhaev Z. A. Obtaining and research of amfoteric ion-exchangers based on production of secondary raw materialis // Eleventh international conference on mechanics of composire materials , Riga , Latvia , 2000 .-p.210-212 .
89. Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Синтез анионитов путём поликонденсации гуанидинамиенов с фурфуролом //Тезисы докладов научно-технической конференции «ТКТИ-2004», Ташкент , 2004 .- С.55-56.
90. Муталов Ш.А. , Турсунов Т.Т. , Назирова Р.А. Решение о выдаче патента на изобретение №1237 от 18.03.2005. Способ получения анионита.
91. Муталов Ш.А. , Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции ионов меди поликонденсационными анионитами // Пластические массы , №5, 2005.
92. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Зокиров Б.Г. Монофункциональные новые катиониты поликонденсационного типа //Ж. Kimyo va kimyo texnologiyasi . № 1 ,2005.-С.51-53.
93. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Исмоилов К. Катиониты на основе стирольно-фурфурольного полимера //Ж. Kimyo va kimyo texnologiyasi. Спец. выпуск, Ташкент,2005.-С87-90.
94. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Синтез и исследование физико-химических свойств катионитов поликонденсационного типа // Сборник тезисов II – Санкт-Петербургской конференции молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2006.-С.9.
95. Пулатов Х.Л., Туробжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А. Решение о выдаче патента на изобретение РУз. IAP- 2007 0039.Способ получения катионитов.
96. Pulatov H.L., Tursunov T.T. , Nazirova R.A., Sharipova U.I., Mutalov Sh.A. Research new sulfonic acid cation- exchange resins on the basis of secondary raw material., Ташкент , 2006 . Т.1.- С.349-351.

97. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование новых монофункциональных катионитов и их использование в процессах умягчения воды // Ж. Kimyo va kimyo texnologiyasi . № 2,2006.-С.65-67.
98. Pulatov H.L., Tursunov T.T. , Nazirova R.A., Sharipova U.I., Mutalov Sh.A. Obtaining and kinetic properties of sulfonic acid cation- exchange resins based on furfural // Сборник тезисов III – Санкт-Петербургской конференции молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2007.-С.183 .
99. Безуглый В.Д. Полярография в химии и технологии полимеров . М: Химия 1968.-С.107.
100. Масленников А.С., Порываева Г.Н. Труды комиссии по аналитической химии ,Т.ХIII. «Органический анализ». М.: АН РУз, 1963 – С.98.
101. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-,ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии.- Изд. Московского университета, 1979.
102. Прешибл Р. Комплексоны в химическом анализе . М: ИЛ, 1965.
103. В.Б. Алесковский, К.Б.Яцимирский. Физико-химические методы анализа. Изд.Химия, 1971.
104. Березин В.Г., Алишев В.Р. и др. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972 .
105. Бойд Г.Е. , Адамсон А.В., Майерс Л.С. Сб. Хроматографический метод разделения ионов. М.: ИЛ, 1949. - С.333 – 350.
106. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. .Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс., М.: Госхимиздат,1963 .
107. Петров П.С. Искусственные смолы и пластмассы. М.:ОНТИ, 1973.С.317.
108. Коршак В.В., Виноградова Е.Н. Неравновесная поликонденсация., М.: Химия , 1970.

109. Пулатов Х.Л., Шарипова У.И.,Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование кинетики поликонденсации стирольно-фурфурольного полимера. Композиционные материалы, №3, 2007-С.30-33.
110. Пашков А.Б., Вакуленко В.А., Самборский И.В., Макаров М.К.J.Polym.Sci.Polymer.Symp.,1974, № 47, 147.
111. Тростянская Е.Б., Лу-Сянь-Жао, Тевлина А.С., Лосев И.П. К вопросу фосфорилирования на растворимых полимерах.// Ж.Высокомолекул.соед.1971.№ 1 . С.41-45
112. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980- С.289-290 – 336с. ил.,
113. Полянский Н.Г. Термическая устойчивость некоторых солевых форм сульфофенол-формальдегидного катионита КУ-1 в воде .//Сб. «Синтез и свойства ионообменных материалов» . М.: Наука.1968-С.109-112 .
- 114.Тулупов П.Е. Термическая устойчивость различных сульфокатионитов. //ЖФХ , Т.39 ,№ 11,1965-С.2708-2713.
115. Никашина Р.А., Словохотова Н.А. , Синявина М.М. О радиационной устойчивости некоторых ионообменных смол .// Труды II-Всесоюзного совещания по радиационной химии АН РУз //Ж.Хим.наук, М.,1962- С.596-603.
116. Киселёва Е.Д., Чмутова К.В.,Крупнова В.Н. Исследование радиационной устойчивости ионообменных смол.//Ж. физич. химии, 1962,Т.36 , №11,С.2457-2465
- 117.Киселёва Е.Д., Чмутова К.В.,Крупнова В.Н. Изучение действия ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу .//Ж. физич. химии , 1961,Т.35,№8, С. 1816-1821.
118. Назирова Р.А., Аскарлов М.А., Цвешко Г.С. Синтез и исследование термостойких катионитов на основе фурфурола.//Ж.прикл. химии , 1974 , №6,С.1425-1428.

119.Назирова Р.А., Аскарлов М.А., Цвешко Г.С. Синтез и исследование термостойких сильнокислотных катионитов на основе фурфурола.//Ж. пласт.массы .,1972, №2, С.21-23.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Рахимова Л.С., Абдудалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.
Синтез и исследование физико-химических свойств амфотерных ионитов.
// Научно-технической конференции ТХТИ «Умидли кимёгарлар 2010».
Ташкент- 2010-С.63-64
2. Абдудалипова Н.М., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.
Исследование химической и термической устойчивости полученных ионитов.//Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений», Бухара- 2010-С.58
3. Абдудалипова Н.М., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.
Сульфированные амфолиты на основе отходов производства.
//Международная научно-техническая конференция «Современные техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития», Навои-2010-С.354