

## СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНITA И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ДЛЯ СОРБЦИИ ФЕНОЛА

*Ергожин Е. Е., Абдрахманова И. К., Менлигазиев Е. Ж.*

Обесфеноливание сточных вод имеет большое практическое значение как для устранения потерь ценного химического сырья, так и предупреждения загрязнения естественных водоемов. В литературе имеются сведения о возможности применения в этих целях ионообменных материалов [1–3].

Преимущество использования кремнийсодержащих ионитов по сравнению с известными органическими ионообменными полимерами в процессах очистки сточных вод определяется их высокой термической и химической устойчивостью [4].

Интерес к ионитам, содержащим пиридиновый цикл, обусловлен их способностью образовывать координационные связи, что определяет возможность использования их в качестве катализаторов-носителей для хроматографии, для извлечения органических соединений кислого характера.

Исследования по сорбции фенола проводили на анионите, полученном конденсацией фенил-трист-(2,3-дихлорпропокси) силана (**ФХПС**) с поли-2-метил-5-винилпиридином (**ПВП**) с  $M=10\,000$ , содержанием титруемого азота, 8,6% [5].

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружали 21,8 г (0,2 моль) ПВП в 70 г ДМФ и добавляли по каплям, перемешивая 48,9 г (0,1 моль) ФХПС. Реакцию проводили при 80° в течение 5 ч, затем отверждали при 100° в течение 5 ч. Полученный гель дробили, рассеивали, отбирали фракцию с размером гранул 0,75–1,00 мм, промывали пропиленовым спиртом. Ионит обрабатывали последовательно 5%-ными растворами HCl и NaOH, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Синтезированный анионит черного цвета имел следующие показатели: статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору HCl 5,2 мг-экв/г, по 0,1 н. NaCl 0,4 мг-экв/г, набухаемость 2,8 мл/г, механическая прочность 95%.

Термическую стабильность ионитов в воде определяли при температуре кипящей водяной бани в течение 48 ч. Химическую устойчивость устанавливали по ГОСТ 10899-64.

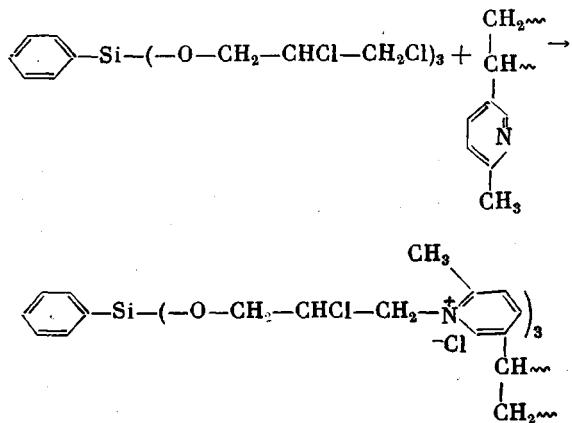
Исследование сорбции фенола проводили из водных растворов различных концентраций путем определения остаточного содержания фенола в фильтрате после контакта с анионитом (1 г) в течение трех суток бромид-броматным методом по Коппеншару [6, 7].

**Рис. 1.** Влияние соотношения исходных компонентов на величину обменной емкости анионитов по 0,1 н. раствору HCl A (1) и 0,1 н. раствору NaCl B (2)

Исследования по выбору оптимальных условий синтеза пиридинсодержащих кремнийорганических анионитов показали, что наибольшая степень превращения, о которой судили по величине СОЕ, наблюдается в случае использования в качестве растворителя ДМФ.

Изучение реакции получения ионообменных полимеров при различном соотношении реагирующих компонентов (рис. 1) свидетельствует об образовании спицых полимеров даже при малом содержании ПВП в реакционной смеси (0,5 осново-молей на 1 моль ФХПС). Этому способствует, вероятно, достаточная гибкость его полимерных цепей. Использование свыше 4 осново-молов ПВП не приводит к увеличению обменной емкости ионитов, однако набухаемость их заметно увеличивается и механическая прочность резко ухудшается.

В зависимости от соотношения реагирующих компонентов изменяется плотность сшивки полимерного каркаса, о чем судили по набухаемости и содержанию остаточного хлора в ионите, образование которого можно представить схематически



Повышение температуры реакции от 60 до 140° способствует сокращению времени гелеобразования от 5 до 1,5 ч и увеличению обменной емкости анионитов (рис. 2, а). Повышение температуры процесса до 150°

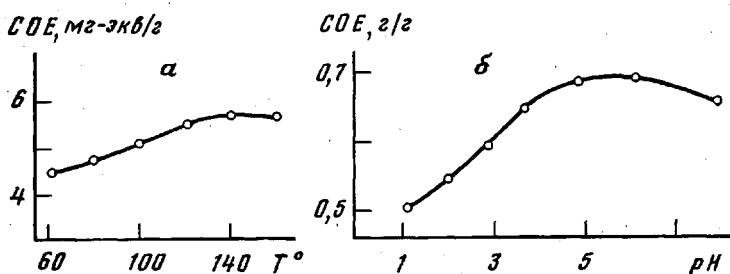


Рис. 2. Зависимость СОЕ анионообменников от температуры реакции (а) и сорбционной способности ионита по фенолу от кислотности раствора (б)

и выше нежелательно, так как способствует частичной деструкции аминогрупп.

В ИК-спектрах синтезированных анионитов присутствуют характеристические полосы поглощения связей Si—O—C в области 1100 см<sup>-1</sup>. Незамещенные ароматические радикалы, связанные с атомом кремния, характеризует поглощение 1130—1090 и 1430 см<sup>-1</sup>. Полосы 1660—1590 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям связей C=C и C—N пиридинового кольца. Поглощение вблизи 1200 и в области 1100—1000 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями связей C—H кольца (рис. 3).

Анализ химической и термической устойчивости анионитов показал, что обработка растворами серной кислоты и едкого натра не уменьшает обменной емкости полимеров. Значительно менее стабильны они в среде окислителей. Понижение СОЕ в 1 н. HNO<sub>3</sub> и 10%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляет 5,0 и 20,0% соответственно, тогда как промыщленный ионит марки ЭДЭ-10П в перекиси водорода полностью разрушается. Термическая устойчивость синтезированных анионитов и ионита ЭДЭ-10П составляет 93 и 87% соответственно.

Установлено [2], что аниониты на основе пиридина являются высокомолекулярными основаниями, поэтому при взаимодействии с органическими соединениями кислого характера (фенол — слабая кислота) основное значение имеет не ионный обмен, а комплексообразование. Центром присоединения к основанию в феноле является OH-группа. При контакте ионитов с растворами органических соединений сорбция может осуществляться в результате образования водородной связи и других типов межмолекулярных взаимодействий.

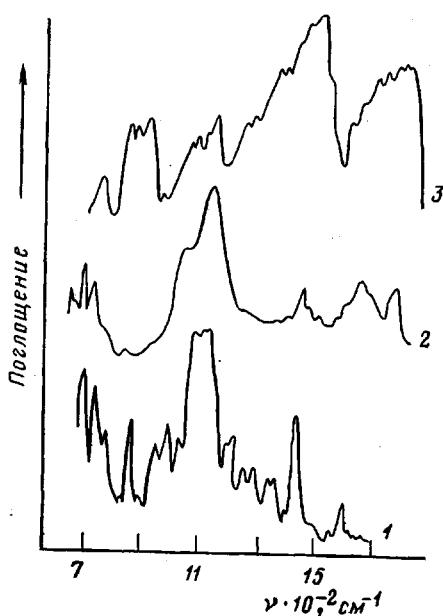


Рис. 3. ИК-спектры ФХПС (1), ПВП (2) и анионита на их основе (3)

Изучение зависимости поглотительной способности анионита от кислотности сорбируемого раствора (рис. 2, б) показало, что наибольшей емкостью по фенолу анионит обладает в интервале pH 5–7.

При проведении сорбции из 0,5, 1,0, 2,0 и 3,5%-ных водных растворов удается извлечь соответственно 0,15, 0,45, 0,77, 0,89 г фенола на 1 г полимера. Остаточное содержание фенола составляет при этом 0,03–0,8 г-экв/л. Сорбционная емкость синтезированного анионита значительно выше, чем у известных

анионитов винилпиридинового ряда, которые поглощают 20–40% фенола от веса смолы.

Установлено, что ионит, насыщенный фенолом, количественно регенерируется 10%-ными водными и спиртовыми растворами NaOH. Количество поглощенного фенола после двух циклов сорбции — регенерация понижается всего на 1%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Галицкая Н. Б., Каргман В. Б., Кожевникова Н. Е., Тодрес И. М. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Обзорн. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1980, вып. 4, с. 41.
- Даванков А. Б., Звегинцева Г. Б., Зубакова Л. Б., Шубихина Г. М. Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, вып. 10, с. 2234.
- Даванков А. Б., Зубакова Л. Б., Шабанова Н. А. Ж. прикл. химии, 1961, т. 34, вып. 2, с. 403.
- Ергожин Е. Е., Абдрахманова И. К., Менлигазиев Е. Ж. В кн.: Тр. ИХН АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 54.
- Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж., Абдрахманова И. К. А. с. 907010 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1982, № 7.
- Даванков А. Б. В кн.: Теория и практика применения ионообменных материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 126.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 383.

Институт химических  
наук АН КазССР

Поступила в редакцию  
10.VIII.1982