

Forschungsinstitut für Chemie und Technologie von Erdölprodukten,
Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A 1060 Wien

Stark basische Ionenaustauscher auf Guanidiniumsalz-Formaldehyd-Aceton-Basis

Oguz Okay* und Hellmuth Schindlbauer

(Eingegangen am 4. Juni 1984)

ZUSAMMENFASSUNG:

Eine alkalische Vorkondensation von Formaldehyd mit Aceton vor der Vernetzungsreaktion vermindert deutlich die Wasserlöslichkeit der Guanidiniumsalz-Formaldehyd-Harze, wobei mit steigendem Aceton:Formaldehyd-Molverhältnis die Wasserlöslichkeit abnimmt, die durch Zusatz von Melamin weiter herabgesetzt wird. Die gute Austauschkapazität der Chlorid-Form sinkt jedoch dadurch gegenüber Phosphat- bzw. Anionensid-Ionen beträchtlich ab, steigt aber bei Hydroxyl-Ionen an.

SUMMARY:

Alkaline condensation of formaldehyde with acetone prior to the crosslinking reaction reduces significantly the solubility of guanidiniumsalt-formaldehyde resins in water. With increasing molar ratio of acetone: formaldehyde the water solubility further decreases. Melamin-addition also decreases the solubility of the resin, however it also reduces the ion exchange capacity of this resin for phosphate or anionic tensid ions, but increases the ion exchange capacity for hydroxy-ions.

Einleitung

Durch die Umsetzung von Guanidinsalzen mit Formaldehyd oder mit wasserlöslichen Aceton-Formaldehyd-Kondensationsprodukten können gelartige Produkte mit den Eigenschaften eines stark basischen Ionenaustauschers erhalten werden^{1,2}. Die Kondensationsreaktion eines Guanidin-Melamin-Gemisches mit Formaldehyd kann ebenfalls zu einem stark basischen Ionenaustauscherharz führen³⁻⁵. Polak und Kubiak stellten fest, daß Guanidin allein

* Neue Anschrift: Department of Chemistry, Marmara Scientific and Industrial Research Institute, P.O. Box 21, Gebze, Kocaeli, Turkey.

bei den angewandten Versuchsbedingungen wasserlösliche Produkte ergibt und daß zur Gelbildung ein Melaminzusatz erforderlich ist^{5,6}.

Da die Guanidin-Formaldehyd-Harze nur schwach vernetzt sind, was eine gewisse Wasserlöslichkeit verursacht, haben sie bisher in der Technik — trotz hoher Austauschkapazitäten — keinen Einsatz gefunden. In der vorliegenden Arbeit wurden Guanidiniumsalz-Formaldehyd-Harze hergestellt, um zu prüfen, ob die Wasserlöslichkeit dieser Harze durch geeignete Zusätze beeinflusst werden kann. Vorwiegend untersucht wurde die Umsetzung des Guanidinnitrats mit Aceton-Formaldehyd-Vorkondensaten. Eine geringere Löslichkeit der Harze sollte auch durch Zusatz von weiteren polyfunktionellen Aminen wie Melamin, Acetoguanamin oder 5,5-Dimethylhydantoin erreicht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, durch Änderung der Reaktionsbedingungen und durch geeignete Zusätze eine Herabsetzung der Wasserlöslichkeit der Guanidin-Formaldehyd-Harze zu erreichen und dabei auftretende Änderungen in der Austauschkapazität gegen anorganische sowie große organische Ionen festzustellen.

Experimentelles

Umsetzen von Guanidinnitrat bzw. eines Gemisches aus Guanidinnitrat und Amin mit Aceton-Formaldehyd-Vorkondensaten

Guanidinnitrat wurde durch Ansäuern mit HNO_3 aus Guanidincarbonat hergestellt. Formaldehyd lag als 35proz. wäßrige Lösung vor. Die Versuche sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt, wobei die Reaktionstemperatur immer 95–98 °C (Rückfluß) und die Reaktionszeit für die Vorkondensation 30 min betrug. Als Beispiel ist die Darstellung des Harzes aus Versuch O4-GN angeführt: Die wäßrige Lösung eines Gemisches aus 14,2 g Aceton und 70 g CH_2O -Lösung wurde mit 2,5 ml einer 20proz NaOH vermischt und 30 min unter Rückfluß gerührt, dann 30 g Guanidinnitrat zugesetzt und weitere 22,5 ml der obigen NaOH-Lösung zugetropft, das Gemisch bis zur Gelbildung unter Rückfluß gerührt, dann das gebildete Gel zerkleinert und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Bei den Umsetzungen eines Gemisches aus Guanidinnitrat und Melamin bildete sich kein Gel sondern ein Feststoff.

Umsetzung von Guanidincarbonat mit Aceton-Formaldehyd-Vorkondensaten

Die Umsetzung erfolgte in der oben angegebenen Weise, nur wurde das gebildete Gel durch Ansäuern mit konz. HCl (äquivalente Menge zum Guanidin) in eine Lösung übergeführt, die nach Stehen über Nacht wieder ein Gel bildete.

Basische Ionenaustauscher

Tab. 1. Umsetzungsprodukte der Aceton-Formaldehyd-Vorkondensate mit Guanidiniumsalzen (3,3 mol Formaldehyd/mol Guanidin).

Versuch	Aceton (mol/mol CH ₂ O)	NaOH (mol/mol CH ₂ O) VK	VR	t _g (h)	Löslichkeit in H ₂ O (%)	Kapazität Cl → OH (meq/g)
O1-GN	0,15	0,015	0,135	(keine Gelbildung)		
O2-GN	0,15	0,015	0,213	1,5	100	3,4
O3-GN	0,23	0,015	0,198	3	50	3,9
O4-GN	0,30	0,015	0,135	1,5	40	4,5
O5-GN	0,42	0,115*	—	1,5	40	3,5
O6-GC	0,16	0,182*	—	0,5	100 (sofort)	4,2
O7-GC	0,23	0,011	0,061	4 min	100 (in 1 ^h)	4,1
O8-GC	0,31	0,182*	—	0,75	100 (in 2 ^h)	3,4

GN: Guanidinnitrat.

GC: Guanidincarbonat.

VK: Vorkondensation.

VR: Vernetzungsreaktion.

t_g: Gelbildungszeit nach der Vorkondensation.

*: Natriumcarbonat anstelle NaOH zugesetzt.

Messung der Austauschkapazitäten

Die Kapazitäten der Harze beim Austausch von Chlorid- gegen Hydroxyl-Ionen wurden nach Helfferich⁷ gemessen. Zur Überprüfung des Austausches von Chlorid gegen Dodecylbenzolsulfonat- bzw. Phosphat-Ionen wurden 5 g des Harzes in einer Natriumdodecylbenzolsulfonatlösung (0,8221 g/l) bzw. einer Phosphatlösung (1,198 g NaNH₄HPO₄ · 4H₂O/l) gerührt, wobei die Konzentrationsänderung in der Lösung nach bestimmten Zeitintervallen gemessen und gegebenenfalls wieder auf den Anfangswert eingestellt wurde. Der Resttensidgehalt wurde mit Methylenblau und der Restphosphatgehalt mit Vanadat-Molybdat-Reagens photometrisch bestimmt.

Die Wasserlöslichkeit der Harze wurde durch zweistündiges Kochen in Wasser ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Acetoneinfluß

Formaldehyd reagiert mit Guanidiniumsalzen unter Bildung von Methylolguanidinen, die unter Wasseraustritt mit weiterem Guanidiniumsalz zu

Tab. 2. Umsetzungsprodukte der Aceton-Formaldehyd-Vorkondensate mit Guanidinnitrat + Amin (2,0 mol Formaldehyd/mol Guanidinnitrat + Amin; 0,3 mol Aceton/mol Formaldehyd).

Versuch	Molverhältnis Guanidin : Amin	NaOH (mol/mol CH ₂ O)		t _g (h)	Löslichkeit in H ₂ O (%)	Kapazität Cl → OH (meq/g)
		VK	VR			
09-GN/D	1 : 1	0,01	0,12	3	75	2,2
10-GN/A	1 : 1	0,01	0,12	1	55	2,1
11-GN/M	1 : 1	0,01	—	(4 ^h) ^a	25	(2,5 – 5,0) ^c
12-GN/M	6 : 1	0,01	—	(4 ^h) ^a	80	2,0
13-GN/M	2 : 1	0,01	—	(4 ^h) ^a	50	3,1
14-GN/M	0,5 : 1	0,01	—	(0,5 ^h) ^{a, b}	10	1,0

GN/D: Guanidinnitrat-5,5-Dimethylhydantoin.

GN/A: Guanidinnitrat-Acetoguanamin

GN/M: Guanidinnitrat-Melamin.

VK: Vorkondensation.

VR: Vernetzungsreaktion.

t_g: Gelbildungszeit nach der Vorkondensation.^a: Phasentrennung.^b: Klumpenbildung.^c: Je nach Rührgeschwindigkeit und Korngröße des Harzes.

vernetzten Stoffen führen. Der Verlauf der Kondensationsreaktion ist stark vom pH-Wert abhängig. Im allgemeinen wird die Reaktion im alkalischen Milieu durchgeführt, wobei sich lösliche Methylolguanidine bilden; anschließendes Ansäuern der Lösung ermöglicht weitere Kondensation und Gelbildung¹. Diese Harze sind jedoch wasserlöslich.

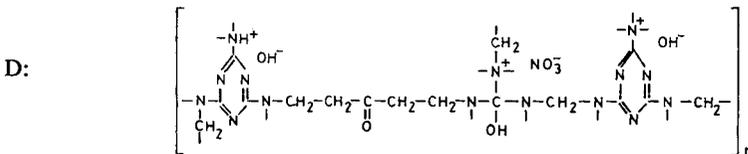
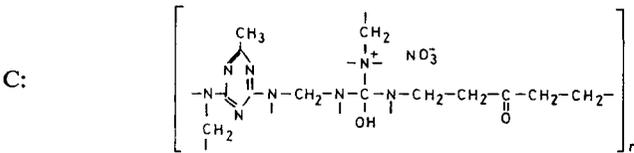
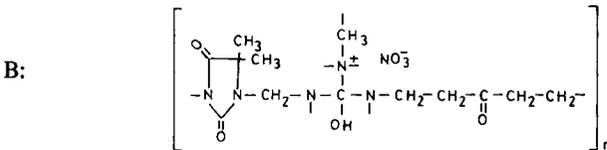
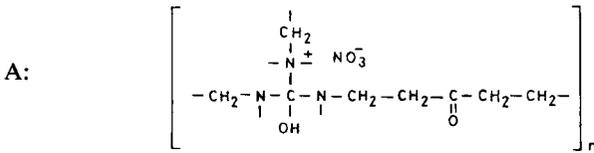
Es konnte nun gezeigt werden, daß eine Vorkondensationsreaktion von Formaldehyd mit Aceton die Wasserlöslichkeit dieser Harze eindeutig herabsetzt (Tab. 1). Besonders bei den Harzen in der Nitratform zeigt eine steigende Acetonmenge eine rapide Abnahme der Wasserlöslichkeit. Die Austauschkapazitäten der Harze liegen dabei zwischen 3,4 und 4,5 meq/g und bei all diesen Harzen erfolgt ein 80proz. Austausch von Chlorid- gegen Hydroxyl-Ionen in alkalischer Lösung (1proz. Ammoniaklösung), d.h., sie sind stark basisch.

Basische Ionenaustauscher

Tab. 3. Gegenüberstellung der Guanidinnitrat-Harze mit oder ohne Aminzusatz.

Harz aus Versuch	Elementaranalyse				Kapazität Cl → OH (meq/g)	Berechnete Struktur
	C	H	N	O		
04-GN	39,45	5,48	21,62	33,45	4,5	A, (C ₈ H ₁₃ N ₄ O ₅) _n
Ber. für A	39,18	5,31	22,86	32,65	4,6*	
09-GN/D	41,67	5,49	22,33	30,51	2,2	B, (C ₁₃ H ₁₉ N ₆ O ₇) _n
Ber. für B	42,05	5,12	22,64	30,19	2,9*	
10-GN/A	39,45	5,47	32,18	22,90	2,1	C, (C ₁₃ H ₁₈ N ₉ O ₅) _n
Ber. für C	41,05	4,73	33,16	21,05	2,8*	
11-GN/M	36,86	5,58	42,20	15,36	5,0	D, (C ₁₆ H ₂₀ N ₁₆ O ₇) _n
Ber. für D	35,04	3,65	40,88	20,44	5,4*	

* Berechnete Austauschkapazität Cl → OH aus der entsprechenden Struktureinheit.



Einfluß von Zusätzen

Die Auswirkung von Zusätzen geeigneter Amine zur Kondensation zwecks Verminderung der Wasserlöslichkeit wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dimethylhydantoin oder Acetoguanamin brachten keine Verbesserung, während bei Zusatz von Melamin ein starker Abfall in der Wasserlöslichkeit beobachtet wurde. Diese Löslichkeitsverringering nahm mit steigender Melaminmenge im Reaktionsgemisch zu. Bei Melamin-Guanidin-Harzen bildet sich allerdings kein Gel, sondern im Laufe der Reaktion scheiden sich die gebildeten Harze aus der Lösung ab, je nach der Rührgeschwindigkeit in Pulver- oder Klumpenform. Vergleichsversuche ohne Aceton zeigten, daß hier die Formaldehydkondensation mit Melamin-Guanidin zu einem Gel führt⁸. Alle hergestellten Harze waren stark basisch. Die besten Harze wurden bei einem Molverhältnis Guanidinnitrat:Melamin:Formaldehyd:Aceton = 1,0:1,0:4,0:1,2 und bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 UpM erhalten (z.B. Harz aus Versuch 11-GN/M), wobei sie in körniger Form mit einem Durchmesser von 0,08 bis 3 mm anfielen und eine Austauschkapazität ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$) von 5,0 meq/g aufwiesen.

In Tab. 3 werden die Harze aus Guanidinnitrat (GN), Guanidinnitrat-5,5-Dimethylhydantoin (GN/D), Guanidinnitrat-Acetoguanamin (GN/A) sowie

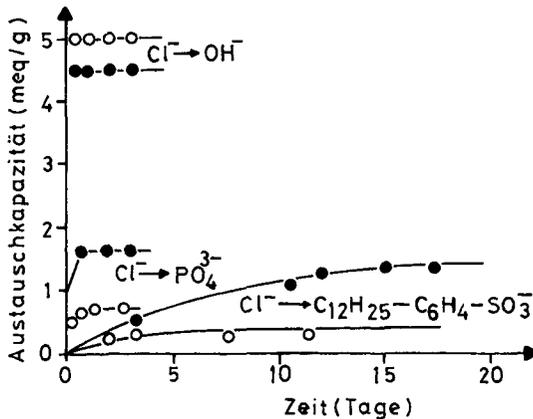


Abb. 1. Austauschkapazitäten der Harze gegen unterschiedliche Ionen; (●) Guanidinnitrat-Harz ohne Zusatz von Melamin (04-GN), (○) mit Zusatz von Melamin (11-GN/M).

Guanidinnitrat-Melamin (GN/M) gegenübergestellt. Die mittels Elementaranalyse berechneten Strukturen der GN-, GN/D- und GN/A-Harze entsprechen, wie erwartet, der Mischung der Ausgangsstoffe. Für das Guanidinnitrat-Melamin-Harz beträgt jedoch das berechnete Molverhältnis Melamin:Guanidin 2:1 im Gegensatz zu 1:1 im Ausgangsgemisch.

Die Änderung der Austauschkapazität des Guanidinnitrat-Harzes durch Einführung von Melamin zeigt Abb. 1.: Bei Zusatz von Melamin tritt beim Austausch von Chlorid- gegen Phosphat- bzw. Dodecylbenzolsulfonat-Ionen ein beträchtlicher Abfall ein, während die Austauschkapazität $\text{Cl} \rightarrow \text{OH}$ ansteigt. Die durch den Melaminzusatz erzielte stärkere Vernetzung erschwert den Eintritt großer organischer Moleküle in das Gerüst. Das Guanidinnitrat harz ohne Zusatz adsorbiert dagegen solche Moleküle in einem viel größeren Prozentsatz (z.B. 540 g Dodecylbenzolsulfonat-Ionen/kg Harz).

- ¹ U.S. 2395825 (1946), Infilco Inc., Erf.: J. C. Hesler; C.A. **40** (1946) 2910
- ² Brit. 660130 (1951), Permutit Co. Ltd., Erf.: Th. R. E. Kressman; C.A. **46** (1952) 4702
- ³ F. Polak, B. Kubiak-Bem, Przem. Chem. **38** (1959) 107; C.A. **53** (1959) 22001
- ⁴ F. Polak, B. Kubiak-Bem, Przem. Chem. **39** (1960) 307; C.A. **55** (1961) 5521
- ⁵ F. Polak, B. Kubiak-Bem, Przem. Chem. **40** (1961) 153; C.A. **55** (1961) 23871
- ⁶ F. Polak, B. Kubiak, in *Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen*, Akademie-Verlag, Berlin 1962, S. 203
- ⁷ F. Helfferich, *Ionenaustauscher, Grundlagen — Struktur — Herstellung — Theorie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 1, S. 82
- ⁸ O. Okay, Dissertation, Technische Universität Wien, 1981, S. 41