

УДК 541.183.123.2

Е. Е. ЕРГОЖИН, Н. А. БЕКТЕНОВ, К. А. САДЫКОВ, Г. Е. АБДРАЛИЕВА

**ЭПОКСИАКРИЛАТТАР МЕН БИТУМ НЕГІЗІНДЕ
АЛЫНҒАН ФОСФОР ҚЫШҚЫЛДЫ КАТИОНИТ**

Ә. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Аннотация. Глицидилметакрилатпен (ГМА) метилметакрилат (ММА) сополимері және мұнай битумын фосфор қышқылымен түрлендіру негізінде полифункционалды катионалмастырғыштар алудың әдістемесі қарастырылды. Синтездің оптималдық жағдайы анықталып, катиониттің физика-химиялық қасиеттері зерттелді.

Тірек сөздер: фосфор қышқылды катионит, сополимерлеу, мұнай қалдықтары, битум, иондық алмасу, сорбциялау.

Қазақстан Республикасында өндірістің қарқынды дамуы мен экологиялық жағдайларды тиімді жолмен шешуде (гидрометаллургияда, энергетикада, асыл, ауыспалы және сирек кездесетін металл иондарын бөліп алу мен концентрлеудің технологиялық процестерінде, өндірістік қалдықтарды пайдаға асыруда) табиғи және синтетикалық ионалмастырғыш материалдардың пайдаланылуы күннен-күнге өзекті мәселелердің біріне айналууда. Соңғы жылдары иониттер – қымбат, улы реагенттерді қажет етпейтін қарапайым, әрі қолайлы әдіспен алынып және оларға қойылатын негізгі талаптар (жоғары алмасу сыйымдылығы және химиялық, термиялық, радиациялық тұрақтылығы, біртекті түйіршік құрамы, талғамдылығы, т.б.) күшеюде.

Жоғарыда айтылған мәселелерді шешу жолдарының бірі ретінде қос байланысы және эпоксидті тобы жеңіл полимерленетін мономер глицидил-метакрилатты (ГМА) бастапқы шикізат ретінде қолдану әртүрлі функционалды топтары бар иониттер синтездеуге мүмкіндік береді [1].

Соңғы жылдары мұнай өңдеудің ауқымды дамуына және мұнай шығарудың әлемдік қорында олардың ауыр жоғары шәйірлі үлесінің үздіксіз артуына (қазіргі кезде әлемде, сонымен бірге Қазақстанда шығарылатын мұнайдың 40 %-ын жоғары күкіртті, ауыр шәйірлі мұнайлар құрайды) байланысты мұнай өңдеу зауыттарында алынатын олардың ауыр қалдықтарының мөлшері бірнеше есе артып отыр. Бірақ-та олардың негізінде ионалмастырғыштар алуға арналған зерттеулерге көп көңіл бөлінбеген [2].

Құрамында фосфоры бар кеңістік құрылысты катиониттер жоғары алмасу сыйымдылығымен, жоғары химиялық, термиялық және радиациялық тұрақты болуымен ерекшеленетіні белгілі [3, 4]. Оларды өндірістік кәсіпорындардың ағын суларын тазалау, ерітінділерден ауыр металл иондарын сорып алу, сирек кездесетін металл иондарын бөліп алу үшін қолданады [5].

Жоғарыда айтылған мәліметтер елімізде өндірілетін шикізаттарды пайдаланып, алмасу сыйымдылығы жоғары, физика-химиялық және сіңіріп алу қасиеттері жақсартылған жаңа ионалмастырғыштар алу – Қазақстанның ғылыми-техникалық зерттеу саласындағы көкейтесті мәселелердің бірі болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – ГМА сополимерлері мен мұнай қалдықтарын фосфор қышқылымен түрлендіру негізінде полифункционалды катионал-мастырғыштар алудың әдістемесін жасап шығару және олардың негізгі физика-химиялық және әртүрлі металл иондарын бөліп алу қасиеттерін зерттеп, іс-жүзінде қолдану салаларын табу.

Тәжірибелік бөлім

Глицидилметакрилат (ГМА) және метилметакрилат (ММА) сополимерінің синтезі. ГМА және ММА эпоксиакрилаттарын радикалдық полимеризация әдісімен сополимерленуін еріткіште (ДМФА, 1,4-диоксан) бензойл перексиді инициаторы қатысында 70°C-та, 4 сағатта жүргіздік. Синтездеу нәтижесінде ашық-сары түсті тұтқыр (жабысқақ) өнім пайда болды. Әрекеттеспеген заттарды жою мақсатында алынған сополимер үлгісін ацетонмен

жуып, содан соң этил спиртінде тұндырып, тұрақты салмаққа дейін кептірдік. Алынған сополимер мен иониттің эпоксидтік топтар саны мен сополимер құрамын анықтадық [6, 7] (1-кесте).

ГМА-ММА сополимерлері мен битум негізінде фосфорқышқылды катиониттер алу. Ионалмастырғыш полимерлер синтездеуге ГМА және ММА негізінде алынған эпоксидтік эфир, мұнай қалдықтары (битум, мазут, гудрон), фосфорлеуші агент ретінде 85%-тік ортофосфор қышқылын қолдандық.

Механикалық араластырғышпен, контактілі термометрмен және тамызғыш воронкамен жабдықталған үш мойынды реакторға белгілі бір қатынаста алынған битум, сополимер және ортофосфор қышқылын құйып, поликонденсация реакциясын 80°C-та 4 сағат бойына жүргізіп, содан соң реакциялық массаны фарфор тостағаншаға салып муфель пешінде 80°C температурада 8 сағат бойына ұстадық. Алынған катиониттерді ұсақтап, 5 %-пайыздық NaOH және HCl ертінділерімен өңдеп, дистилденген сумен жуып, кептіріп барып негізгі физика-химиялық сипаттамаларын анықтадық [8].

Нәтижелер және оларды талдау

ГМА-ММА сополимері құрамындағы реакцияға қабілеттілігі жоғары эпокси топтары мұнай құрамындағы активті функционалды топтары бар компоненттермен әрекеттесуге қабілетті, ал қаныққан және қанықпаған көмірсутектер фосфорлану және тотығу нәтижесінде фосфорлы, карбоксилді және фенолды топтары болатын өнімдер түзеді. Жоғарыда көрсетілген қосылыстар негізінде иониттерді синтездеудің қолайлы жағдайларын орнату үшін әрекеттесуші заттардың қатынасының, кату температурасы мен ұзақтығының алынған өнімдердің алмасу сыйымдылығына әсері зерттелді (1, 2-кесте).

1-кесте – Әрекеттесуші заттар қатынасының иониттердің алмасу сыйымдылығына әсері

Ионит	Әрекеттесуші заттар қатынасы ГМА-ММА : мұнай битумы : H ₃ PO ₄ , мас.б.	0,1 н NaOH ертіндісі бойынша САС, мг-экв/г	Шығымы, %
Фосфор қышқылды катионит	1,0:1,0:1,0	5,75	67,50
	2,0:1,0:1,0	6,02	68,00
	3,0:1,0:1,0	4,35	68,25
	2,0:1,0:0,5	3,82	61,14
	1,0:2,0:1,0	3,25	62,25
	2,0:1,0:2,0	3,05	56,92

Бастапқы әрекеттесуші заттардың массалық ара қатынасын бірдей мөлшерде алғанда катиониттің статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 5,75 мг-экв/г-ға тең болды. Сополимердің мөлшерін екі есе арттырғанда иониттің САС-ғы жоғарылап 6,02 мг-экв/г-ға жетсе, ал полимердің мөлшерін одан әрі көбейткенде фосфор қышқылды катиониттің САС-ғы 4,35 мг-экв/г-ға дейін төмендеді. Битум мен қышқылдың мөлшерлерін

арттыру немесе төмендету ионит үшін кері әсер беріп, оның САС-ның төмендеуіне алып келетіндігі анықталды. Сонымен ГМА-ММА : мұнай битумы : H_3PO_4 негізіндегі катионит синтезі үшін оңтайлы массалық ара қатынас 2,0:1,0:1,0 шамасына тең.

2-кесте – Синтез жағдайларының фосфорқышқылды катиониттердің статикалық алмасу сыйымдылығына әсері

Синтез жағдайлары		0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша САС, мг-экв/г
Қату температурасы, °С	Қату ұзақтығы, сағат	ГМА-ММА: мұнай битумы: H_3PO_4 негізіндегі катионит
70	12	5,06
80	12	5,51
90	12	6,02
90	10	5,76
110	12	5,73

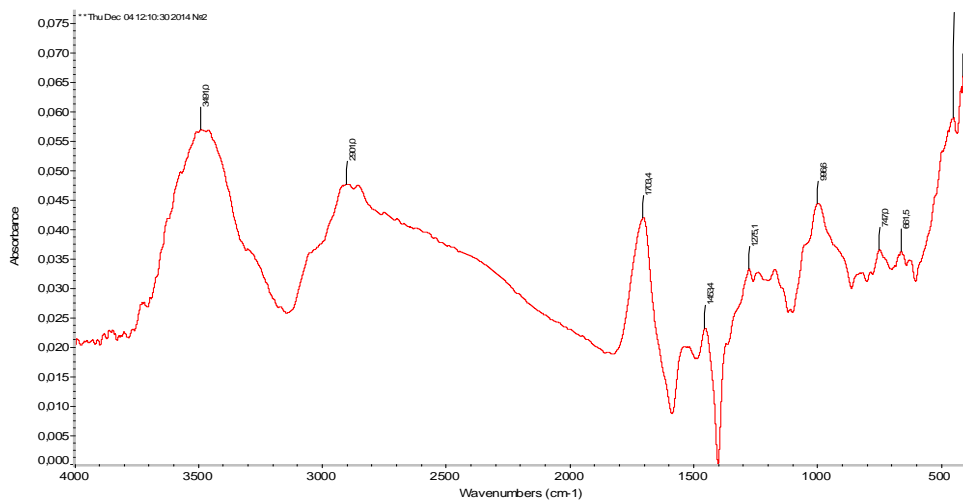
Сонымен, ГМА-ММА:мұнай битумы: H_3PO_4 негізіндегі катионитін алудың ең қолайлы жағдайлары 2,0:1,0:1,0, масалық қатынаста, 90°C температурада және қату ұзақтығы 12 сағатта иониттің 0,1н NaOH ерітіндісі бойынша САС-ы 6,02 мг-экв/г.

Тәжірибе нәтижесінде ГМА-ММА:мұнай битумы: H_3PO_4 негізінде алынған фосфор қышқылды катиониттің термиялық тұрақтылығы да анықталды (3-кесте).

3-кесте – Иониттің термиялық тұрақтылығы

Катионит	САС баст., мг/г	Ылғалдылығы, %	Ісінуі, мл/г	0,1н NaOH ерітіндісі бойынша САС, мг-экв/г			
				Термиялық тұрақтылық, %			
				6 сағ	12 сағ	24 сағ	36 сағ
ГМА-ММА : мұнай битумы : H_3PO_4	6,02	48,0	4,5	<u>5,68</u> 97,45	<u>5,61</u> 94,91	<u>5,57</u> 93,45	<u>5,45</u> 89,09

Бастапқы және алынған өнімдердің ИҚ спектрлерін зерттеу [9, 10] нәтижесінде мынадай топтар анықталды. Мұнай спектрлерінен қалыпты құрылысты ұзын парафинді тізбектің CH_2 -тобына (720), моноциклді ароматты көмірсутектерге (785,767,726,696), конденсацияланған (поли-, үш- және бициклдік) ароматты құрылыстарға (1000-700) және бензол сақинасының $C=C$ байланысына (1610-1600) тән сіңіру (cm^{-1}) жолақтары айқын көрінеді. Эпоксидтік шәйір ГМА-ММА-ның ИҚ-спектрлері эпоксидтік топқа (834, 913, 1240, 1292), ароматты сақинаға (1607) және карбонилді топқа (1724) тән деформациялық толқындардың (cm^{-1}) болуын дәлелдейді. Катиониттердің спектрлерінде эпоксидтік топқа тән қанық сіңіру жолақтары жойылып, 945-995, 1030, 1270, 1050, 1150 cm^{-1} облыстарында Р-ОН және С-ОН топтарына тән валенттік толқындар жиілігі, 2852-ден 3426 cm^{-1} -ге дейінгі облыста ОН-топтарына тән кең жолақтар пайда болды (сурет).



ГМА-ММА : мұнай битумы : H_3PO_4 негізіндегі катионитінің ИҚ спектрі

Бастапқы шикізат пен соңғы өнімнің элементтік талдау мәліметтерін салыстыру нәтижесі 4-кестеде берілген. Бұл көрсеткіштерден мұнаймен салыстырғанда катиониттер құрамындағы көміртек пен сутегі мөлшері оттегінің көбеюіне және фосфорлы топтардың қосылуына байланысты азайған. Мұнай битумы құрамындағы азот мөлшерінің төмендеуі азотты негіздер мен кейбір басқа құрамында азоты бар қосылыстардың битумды фосфорлау кезінде суда еритін заттарға айналып, жуылып кетуімен түсіндіріледі. Суда еритін заттардағы азоттың мөлшері 0,32-0,43%. Катиониттің құрамына фосфорлы және гидроксилді топтардың енуіне байланысты оттегінің мөлшері артып отыр.

4-кесте – Глицидилметакрилат сополимері және мұнай битумы негізінде алынған фосфорқышқылды катиониттің элементтік құрамы

Элементтік құрамы, %	ГМА-ММА: мұнай битумы: H_3PO_4 негізіндегі катионит
C	64,50
H	7,91
S	0,70
N	0,32
O	15,53
P	10,04

Берілген мәліметтерден синтезделген катиониттің құрылысы олардың термиялық тұрақтылығына әсер етеді деп қорытындылауға болады. ГМА-ММА : мұнай битумы : H_3PO_4 негізіндегі алынған катиониттің термиялық тұрақты болуы, осы процесс барысында поликонденсаттар түзіліп, әрі қарай олардың деструкциясы жүретінін термототығу процестері арқылы түсіндіруге болады.

Зерттеулер нәтижесінде ұсынылып отырған әдіс арқылы эпоксиакрилат сополимерлері мен мұнай өнімдерін (битум, гудрон, мазут) ортофосфор қышқылымен химиялық түрлендіру арқылы физика-химиялық қасиеттері жақсартылған, гидрометалургия саласында кеңінен қолданылатын жаңа ионалмастырғыш заттар алудың ғылыми негізі жасалынды.

Әдебиет

- [1] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: ЭВЕРО, 2004. – С. 270.
- [2] Бектенов Н.А., Чопабаева Н.Н., Кабулова Г.К. Катиониты на основе сернистых нефтей Тенгизского месторождения // Труды Респ. научной конф. «Молодые ученые – будущее науки» (12–13 марта 2004 г., г. Алматы). – Алматы: КазНТУ, 2004. – Ч. 1. – С. 318-321.
- [3] Поконова Ю.В. Получение и исследование фосфорно-кислых катионитов из нефтяных асфальтитов // Химия твердого топлива. – 2011. – № 3. – С. 40-44.
- [4] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – С. 336.
- [5] Бахтина Г.Д., Зауэр Е.А., Кочнов А.Б., Караваева О.Г., Миронов А.Е. Синтез и изучение сорбционных свойств фосфорилированного сополимера глицидилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, вып. 10. – С. 1652-1655.
- [6] Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – С. 264.
- [7] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. проф. А. Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – С. 416.
- [8] Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю., Чупахин О.Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. – Свердловск: Издание УПИ, 1969. – 248 с.
- [9] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М., 1965. – 216 с.
- [10] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 590 с.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Н. А. Бектенов, К. А. Садыков, Г. Е. Абдралиева

ФОСФОРНОКИСЛЫЙ КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ БИТУМОВ И ЭПОКСИАКРИЛАТОВ

Изучено получение модифицированного фосфорнокислого полифункционального катионионообменника на основе сополимеров глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА) и битумов. Найдены оптимальные условия синтеза и изучены физико-химические свойства.

Ключевые слова: фосфорнокислый катионит, сополимеризация, битум, остатки нефти, ионный обмен, сорбция.

Summary

E. E. Ergozhin, N. A. Bektenov, K. A. Sadykov, G. Abdralieva

PHOSPHORUS ACIDIC CATIONIC BITUMEN AND EPOXY ACRYLATES

Examine the resulting modified phosphate multifunctional cation exchanger based on copolymers of glycidyl methacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA) and bitumen. The optimal synthesis conditions and studied the physico-chemical properties.

Key words: phosphoric cation, copolymerization, ion exchange, sorbent, bitumen, sorption.