

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (64)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2018 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2018

*Е. Е. ЕРГОЖИН, К. М. КАЛМУРАТОВА,
Н. А. БЕКТЕНОВ, А. К. БАЙДУЛЛАЕВА, Г. Е. АБДРАЛИЕВА*

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭПОКСИАКРИЛАТА И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Аннотация. Изучены возможности получения комплексобразующего катионита на основе двойного сополимера глицидилметакрилата, акрилонитрила и нефтяных остатков с последующим модифицированием оксиэтилендифосфоновой кислотой. Найден оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства катионита.

Ключевые слова: комплексобразующий катионит, фосфорнокислые катиониты, сополимеризация, сорбент, ионный обмен, нефтяные остатки.

В настоящее время потребность в ионитах с существующими мощностями не удовлетворяется. Помимо традиционных потребителей возрастает необходимость в ионообменниках для ядерной энергетики. Ионы используются для расщепления топлива, обескислороживания, очистки воды количества, пригодных для радиационно-химической технологии. Поэтому проблема изыскания новых дешевых видов сырья, на основе которых по существующей технологии могут быть получены новые виды сорбентов, является актуальной задачей. Рассмотрена возможность синтеза и исследования полиэлектролитов, полученных на основе многотоннажных промышленных тяжелых нефтяных остатков, являющихся доступным природным органическим сырьем [1-3].

Фосфорнокислые катиониты в настоящее время занимают особое место среди известных ионитов. Они обладают всеми свойствами сильно- и слабокислотных катионитов, а также комплексобразующими свойствами. Для них характерны высокая обменная емкость, селективность к ряду металлов. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях [4, 5].

Следует отметить также химическую, термическую устойчивость катионитов со связью углерод-фосфор, которая значительно выше, чем для ионитов со связями углерод-сера, углерод-азот и углерод-углерод, термическое разрушение которых начинается именно с деструкцией связей, закрепляющих ионогенные группы в матрице полимера [6]. Высокая радиационная устойчивость фосфорнокислых катионитов по сравнению с другими типами ионитов позволяет использовать их в средах с высокой радиационной устойчивостью [7].

Известные промышленные иониты со слабокислотными группами отличаются малоудовлетворительными кинетическими свойствами, низкой

селективностью и проницаемостью. В связи с этим актуальной проблемой является разработка перспективных методов получения комплексообразующих ионообменников на основе эпоксиакрилатов, обладающих высокой реакционной способностью и широкой возможностью синтеза на их основе полиэлектролитов с заданными свойствами.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств комплексообразующих катионитов на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) с нефтяными остатками из Каражанбасской нефти и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ГМА и АКН проводили методом радикальной полимеризации в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора пероксида бензоила (ПБ).

Проведение синтеза. В коническую колбу вливали мономеры в соотношениях ГМА-АКН (70:30), затем добавляли растворитель ДМФА и инициатор ПБ (в количестве 0,22% от массы мономера, в кристаллическом виде). Полученную смесь вливали через воронку в ампулу, нагревали до 80⁰С и выдерживали при этой температуре в течение 1ч 40 мин. Полученный сополимер (ГМА-АКН) отмывали от непрореагировавших мономеров и сушили при комнатной температуре в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Модифицирование сополимера на основе ГМА-АКН. В трехгорлую колбу с мешалкой, контактном термометром и капельной воронкой загружали 5 г набухшего сополимера ГМА-АКН в растворе ДМФА, нефтяной битум (НБ) 2,5 г, и добавляли 30 г (45,15%) оксиэтилендифосфоновой кислоты в растворе ДМФА при массовом соотношении сополимер:нефтяной битум:оксиэтилендифосфоновая кислота 1,0:0,5:6,0. Смесь нагревали и отверждали при температуре 80-90⁰С в течение 12 ч, затем образовавшийся продукт выгружали и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Выход катионита составляет 77,5%, статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH достигает 4,1 мг-экв/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные условия синтеза комплексообразующего катионита на основе двойного сополимера ГМА-АКН-НБ-ОЭДФ приведены в таблице 1. Установлено, что повышение в исходной смеси количества ОЭДФ в реакционной смеси от 1,0 до 6,0 массовых частей приводит к возрастанию обменной емкости от 1,6 до 4,1 мг-экв/г. Дальнейшее повышение количества оксиэтилендифосфоновой кислоты незначительно влияет на обменную емкость катионита.

Таблица 1 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ катионита

№	ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ, масс.ч.	Т, °С	Время отверждения, ч	Выход, %	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг- экв/г
1	1,0:0,5:1,0	80-90	12	74,0	1,6
2	1,0:0,5:3,0			77,2	3,2
3	1,0:0,5:6,0			77,5	4,1

При оптимальном соотношении (1,0:0,5:6,0 масс.ч) исходных компонентов изучали температуру отверждения геля на свойства полиэлектролита (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение СОЕ комплексобразующего катионита на основе ГМА-АКН:ОЭДФ:НБ от температуры отверждения

Температура отверждения геля, Т°С	40-50	60-70	80-90	>100
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	2,03	3,3	4,1	3,8

Как видно из таблицы 2, повышение температуры от 80-90°С способствует увеличению обменной емкости полимера до 4,1 мг-экв/г. Дальнейшее повышение температуры отверждения приводит к снижению СОЕ, это обусловлено образованием в начальный период реакции слабо сшитых полиэлектролитов, содержащих в своем составе свободные эпоксидные и фосфорные группы. Таким образом, повышение температуры отверждения приводит к дополнительному сшиванию и увеличению густоты сетки и, соответственно, к снижению доступности активных центров для ионного обмена, о чем свидетельствует уменьшение обменной емкости полимера.

Таблица 3 – Зависимость СОЕ комплексобразующего катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ от продолжительности отверждения геля при (80-90)°С

Время отверждения, ч	4	8	12	16
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	1,3	2,9	4,3	3,6

В результате исследований, наиболее оптимальным режимом получения катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ является 12 ч, при массовом соотношении сополимер:НБ:ОЭДФ, равным 1,0:0,5:6,0 при температуре до 80-90°С и соответственно СОЕ составляет 4,3 мг-экв/г по 0,1 н. раствору NaOH.

Структуру синтезированного комплексобразующего катионита исследовали методом ИК-спектроскопии.

Известно [8], что методом ИК-спектроскопии можно идентифицировать структурные группировки битумов. Наблюдаемые в спектре исходной нефти отчетливые (2960, 2930, 2870, 1465-1445, 1380-1377, 1260-1235, 1170,

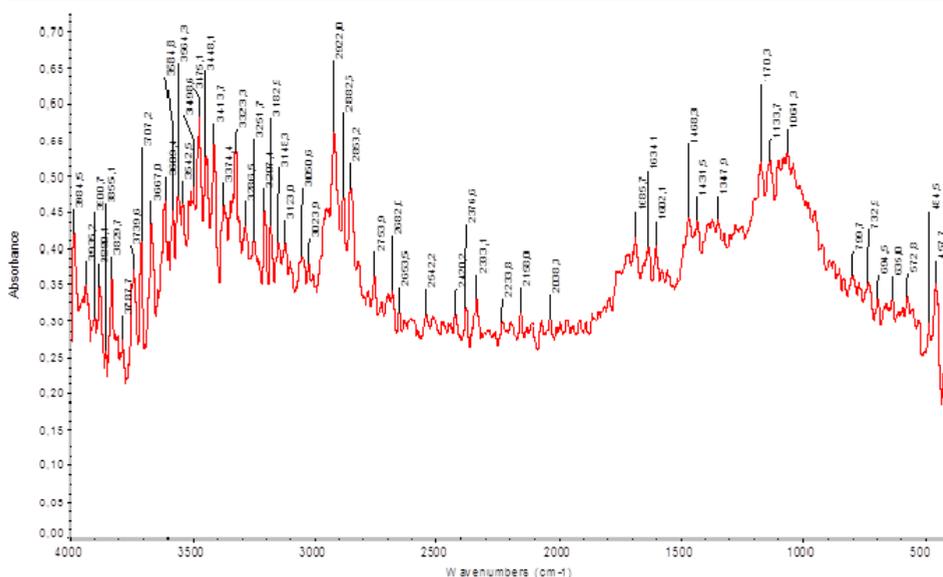


Рисунок 1 – ИК-спектры катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ

775-730 cm^{-1}) и слабые (700-600 cm^{-1}) полосы поглощения, в спектре синтезированного катионита теряют свою интенсивность (рисунок 1). Происходит исчезновение частоты при 1250 cm^{-1} в результате раскрытия эпоксидного кольца сополимера, уменьшение интенсивности полос ароматических структур (747, 870 cm^{-1}), усиление поглощения в области 2550-2700 cm^{-1} , характерной для фосфорсодержащих групп. Появление частоты $\text{C}\equiv\text{N}$ – колебаний в области 2240-2220 cm^{-1} , подтверждает наличия нитрильных групп.

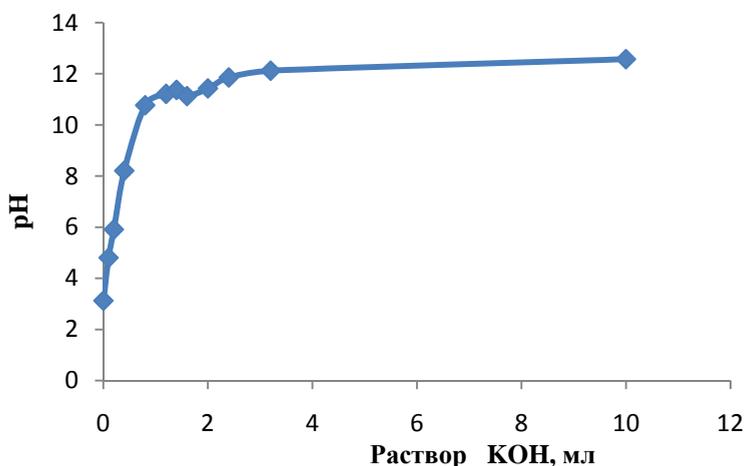


Рисунок 2 – Кривые потенциометрического титрования катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ

Пологий характер потенциометрического титрования (рисунок 2) определяется качественным составом катионитовых групп, имеющих в ионите. Согласно форме кривых титрования, катиониты являются полифункциональными. Раздельное определение констант кислотно-основной диссоциации различных функциональных групп в водной среде затруднено из-за их близких значений и отсутствия четких перегибов на потенциометрических кривых.

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали (таблица 4), что полученный комплексообразующий катионит достаточно инертен к химическим реагентам. Степень потери емкости синтезированного катионообменника на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ не превышает 7% при обработке растворами кислот, щелочей и окислителя.

Таблица 4 – Химическая устойчивость полученного комплексообразующего катионита

Катионит на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ	СОЕ исх. по 0,1н раствору NaOH, мг-экв/г	Хим. стойкость в растворах, %		
		5н NaOH	5н HCl	1н HNO ₃
1,0:0,5:6,0	4,3	93,00%	93,75%	91,55%

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение комплексообразующих катионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов с нефтяными остатками и оксиэтилендифосфоновой кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками. Кроме того, осуществление данного способа с использованием доступных реагентов не требует специального оборудования. Полученный катионит может быть использован для практического применения на гидromеталлургических предприятиях и в опреснительных установках.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы; Prints, 2010. – 164 с.
- [2] Бостанова Ж.Л. Ионообменники на основе некоторых сополимеров глицидилметакрилата: Дис. канд. хим. наук: 02.00.06. Алматы, 2003. – С. 117.
- [3] Электронный ресурс chemanalytica.com
- [4] Пимнева Л.А. Особенности совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди в фазе фосфорнокислого катионита // Электронный научный журнал. Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2 (часть 2).
- [5] Лейкин Ю.А., Даванков А.Б., Сергеева Л.М., Черкасова Т.А., Коршак В.В. Синтез монофункциональных фосфорсодержащих катионитов с группами моноалкилзамещенной полистиролфосфиновой кислоты // Высокомолекулярное соединение. – 1967. – Т. 9, № 10. – С. 744-748.
- [6] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology-I. Theory and Materials. Springer Science + Business Media B. V. 2012. 550 p.
- [7] Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств полученного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Электронный научный журнал. Universum: Химия и биология. – 2016. – № 8(26).
- [8] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: ЭВЕРО, 2004. – 271 с.

REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Beganova B.E. Polijelektrolity i kompleksony. Almaty; Prints, 2010. 164 з.
- [2] Bostanova Zh.L. Ionoobmenniki na osnove nekotoryh sopolimerov glicidilmetakrilata: Dis. kand. him. nauk: 02.00.06. Almaty, 2003. P. 117.
- [3] Jelektronnyj resurs chemanalytica.com
- [4] Pimneva L.A. Osobennosti sovместnoj sorbcii ionov itrija, barija i medi v faze fosforno-kislogo kationita // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. N 2 (part 2).
- [5] Lejkin Ju.A., Davankov A.B., Sergeeva L.M., Cherkasova T.A., Korshak V.V. Sintez monofunkcional'nyh fosforsoderzhashhih kationitov s grup-pami monoalkilzameshhennoj polistirolfosfinostoj kisloty // Vysokomolek. soed. 1967. Vol. 9, N 10. P. 744-748.
- [6] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology-I. Theory and Materials. Springer Science + Business Media B.V. 2012. 550 p.
- [7] Rahimova L.S. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv poluchennogo fosfornokislogo kationita na osnove furfurola // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal. Universum: Himiya i biologiya. 2016. N 8(26).
- [8] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. Almaty: JeVERO, 2004. 271 c.

Резюме

*Е. Е. Ергожин, К. М. Калмуратова, Н. А. Бектенов,
А. К. Байдуллаева, Г. Е. Абдралиева*

МҰНАЙ ҚАЛДЫҒЫ ЖӘНЕ ЭПОКСИАКРИЛАТТАР НЕГІЗІНДЕГІ
КОМПЛЕКСТҮЗУШІ КАТИОНИТ

Оксиэтилендифосфон қышқылымен модификацияланған мұнай қалдығы мен глицидилметакрилат және акрилонитрил қосырланған сополимері негізіндегі комплекстүзгіш катионитті алу мүмкіндігі қарастырылды. Синтездің оңтайлы жолдары анықталып, катиониттің физика-химиялық қасиеттері зерттелінді.

Түйін сөздер: комплекстүзуші катионит, фосфор қышқылды катиониттер, сополимерлену, сорбент, ион алмастыру, оксиэтилендифосфон қышқылы, мұнай қалдықтары.

Summary

*E. E. Ergozhin, K. M. Kalmuratova, N. A. Bektenov,
A. K. Baidullaeva, G. E. Abdraliev*

COMPLEXING CATIONITE BASED
ON EPOXYACRYLATE COPOLYMER AND OIL RESIDUES

The possibility of obtaining a complex-forming cation exchanger based on a double copolymer of glycidyl methacrylate, acrylonitrile and petroleum residues was studied, followed by modification with oxyethylenediphosphonic acid.

Key words: complexing cationite, phosphoric acid cationite exchangers, copolymerization, sorbent, ion exchange, oil residues.