

НОВЫЙ АНИОНИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОЙ ВОДОПОДГОТОВКЕ

© М. Г. Мухамедиев¹, Д. Ж. Бекчанов²

¹ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д. 4

² Чирчикский государственный педагогический институт Ташкентской области, 111700, Республика Узбекистан, Ташкентская обл., г. Чирчик, ул. Амира Темура, д. 104
E-mail: mmuxamediev@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 января 2019 г.

После доработки 9 августа 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Изучены особенности взаимодействия гранулированного поливинилхлорида-пластиката с полиэтиленполиамином. Показано, что для проведения реакции необходимо придать гранулам пористость путем удаления из пластиката пластификатора и других добавок, добавляемых в пластикат при формировании гранул. Установлено, что реакцию необходимо проводить в две стадии: сначала осуществить обработку пластиката полиэтиленполиамином с последующим дозреванием продукта при температуре 423°C и выше. В результате модификации получен анионит, по своим свойствам не уступающий промышленному аниониту АН-31. Испытания, проведенные на АО МАХАМ-ЧИРЧИҚ, позволили рекомендовать синтезированный анионит для использования в промышленной водоподготовке.

Ключевые слова: поливинилхлорид; аминирование; полиэтиленполиамин; анионит; промышленная водоподготовка

DOI: 10.1134/S0044461819110057

Материалы с ионообменными свойствами широко применяются в разнообразных отраслях, таких как фармацевтика, нефтехимия и гидрометаллургия, водоподготовка. Среди всех сегментов их применения важнейшими являются очистка природных и сточных вод, разделение и выделение редких и благородных металлов, а также биологически активных веществ [1, 2].

Одним из путей получения новых полимерных материалов с необходимым комплексом ценных физико-химических свойств является модифицирование существующих полимеров. В связи с этим особый интерес представляет поливинилхлорид (ПВХ), так как он является крупнотоннажным полимером.

Реакции химического превращения ПВХ были изучены как в гомогенном, так и гетерогенном процессах, в органической среде и в водных растворах, суспензиях, в набухшем состоянии, расплаве, в системах растворитель/нерастворитель [3]. В растворе на протекание процесса влияют природа нуклеофила и

растворителя, температура и продолжительность реакции. Вторичные алифатические амины реагируют с ПВХ при более высоких температурах (353 К), чем первичные (293–323 К). Третичные алифатические амины в отличие от первичных и вторичных алифатических аминов воздействуют на ПВХ только при высоких температурах [4].

С целью получения ионообменных мембран были изучены реакции ПВХ с дициклогексиламином, изобутиламином, дипропиламином, этилендиамином, третичным бутиламином в тетрагидрофуране [5]. Полученные полимерные амины очищали осаждением, вновь растворяли в тетрагидрофуране и, упаривая растворитель, получали на их основе пленки с ионообменными группами.

Известны работы по получению анионитов путем модификации ПВХ гексаметилендиамином и полиэтиленполиамином (ПЭПА) [6, 7]. Модификацию диамином осуществляли механохимическим способом, полученный продукт очищали промывкой рас-

творителями и дальнейшим переосаждением из диметилсульфоксида в этанол. В случае использования в качестве модификатора ПЭПА реакция проводилась в растворе ДМФА, и для получения гранулированного анионита приходилось упаривать растворитель, получать полимер в гелеобразном состоянии, сушить и дробить высушенный полимер до необходимых размеров.

Для улучшения технологии получения этих ценных материалов целесообразнее использовать гранулированный ПВХ с определенным размером частиц. Целью данной работы являлось получение нового анионита путем модификации гранульного ПВХ-пластиката ПЭПА и изучение его свойств применительно к промышленной водоподготовке.

Экспериментальная часть

Синтез анионита ППЭ-1. В колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 5 г поливинилхлорида, который очищали от пластификатора и других добавок экстракцией смесью этилацетата и этилового спирта в объемных соотношениях 8:2. Экстракцию проводили при температуре кипения растворителя в течение 5 ч. Очищенный полимер отфильтровывали и вновь помещали в колбу, добавляли 10 мл ПЭПА, нагревали при температуре 373 К в течение 4 ч. При этом происходит замещение молекул растворителя, находящихся в набухших гранулах, на молекулы ПЭПА. Продукт отфильтровывали и оставляли «дозревать» при 423 К в сушильном шкафу в течение 8 ч, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили до постоянной массы.

Подготовку полученного анионита для определения его физико-химических характеристик, таких как статическая (СОЕ) и динамическая обменная емкости (ДОЕ), влажность и удельный объем, вели по методике, приведенной в ГОСТ 10896–78 «Иониты. Подготовка к испытанию». Физико-химические характеристики анионита определяли, используя следующие методики:

— ГОСТ 10898.1–84 «Иониты. Метод определения влаги»;

— ГОСТ 10898.4–84 «Иониты. Методы определения удельного объема»;

— ГОСТ 20255.1–89 «Иониты. Методы определения статической обменной емкости»;

— ГОСТ 20255.2–89 «Иониты. Методы определения динамической обменной емкости».

Исследования физико-химических свойств были проведены в центральной заводской лаборатории АО МАХАМ-СНРСНІQ с образцами сорбента, полученного на полупромышленной установке, смонтированной в цехе предочистки данного предприятия. Всего было синтезировано 21 кг сорбента.

ПВХ-пластикат соответствует ГОСТ 23672–79; полиэтиленполиамин — ТУ 2413-010-75678843–2012. Этилацетат очищали перегонкой, температура кипения 350 К, n_D^{20} 1.3720.

Спектры образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRTracer-100 Shimadzu (Япония) в комплекте с приставкой однократного нарушенного внутреннего полного отражения (НПВО) и призмой алмаз/ZnSe MIRacle 10, предназначенной для анализа твердых, жидких, пастообразных, гелеобразных веществ в диапазоне сканирования 4600–600 см^{-1} . Сканирующую электронную микроскопию выполняли на сканирующем электронном микроскопе EVO MA-10 (Carl Zeiss, Германия), оборудованном микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа (Oxford Instruments, Великобритания).

Обсуждение результатов

Гранулированный ПВХ-пластикат получают из суспензионного ПВХ методом экструзии. Полученный пластикат содержит в своем составе пластификатор, стабилизатор и другие добавки. В качестве пластификатора в гранулированный ПВХ добавляются диалкилфталаты.

Таблица 1

Изменение размера и массы гранул поливинилхлорида-пластиката после экстракции

Показатель	Объемное соотношение смеси $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$						
	до экстракции	0:10	2:8	4:6	6:4	8:2	10:0
Потеря массы, %	—	5	8	14	28	35	36
Размеры гранул, мм	1–3	1.0–2.8	0.8–2.8	0.8–2.6	0.7–2.5	0.5–2.5	0.5–2.5

Для удаления из гранул полимера пластификатора и других добавок проводят экстракцию гранул ПВХ-пластиката смесью этилацетата и этиловым спиртом в разных объемных соотношениях в течение 5 ч, в результате масса образца полимера уменьшается на 5–36%. При использовании в качестве экстрагента чистого этилацетата гранулы начинают частично растворяться и слипаются, поэтому для экстракции была использована смесь этилового спирта и этилацетата. В процессе экстракции с ростом объемной доли этилацетата в экстракционной смеси масса поливинилхлорида после экстракции и размер высушенных гранул уменьшаются, и при соотношении 8:2 (табл. 1) наблюдается такое уменьшение массы гранул ПВХ-пластиката, которое происходит при использовании чистого этилацетата. При этом соотношении экстрагентов не происходит растворения и слипания гранул полимера, наблюдаемых при использовании чистого этилацетата. Уменьшение массы гранул, высушенных после экстракции, свидетельствует о том, что пластификатор удаляется из состава гранулированного поливинилхлорида. При этом в полимере происходит образование пор. Размер образующихся пор зависит от условий экстракции. Так, например, после обработки полимера смесью этилацетат–этиловый спирт в объемных соотношениях 8:2 в образцах очищенного ПВХ-пластиката имеются поры диаметром порядка 2 мкм и менее (рис. 1).

В ходе экстракции также происходит увеличение объема образцов пластиката за счет проникновения молекул растворителя в гранулы ПВХ. На рис. 2 приведены данные, иллюстрирующие кинетику набухания гранул ПВХ-пластиката в процессе экстракции.

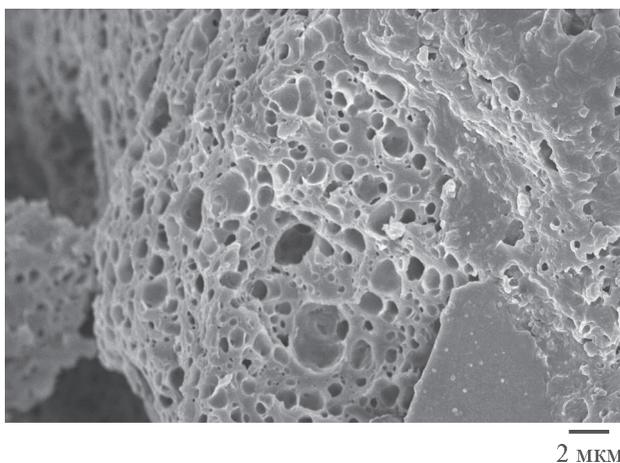


Рис. 1. Микрофотография поверхности гранул поливинилхлорида-пластиката после экстракции смесью этилацетат–этиловый спирт в объемном соотношении 8:2.

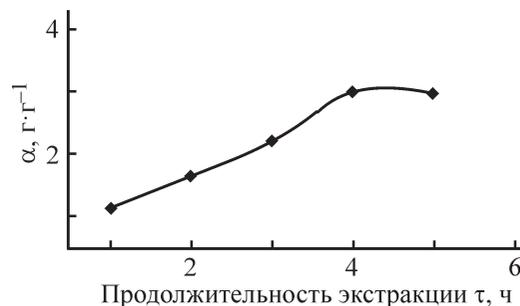


Рис. 2. Кинетика набухания гранул поливинилхлорида-пластиката при экстракции смесью этилацетата и этилового спирта в объемном соотношении 8:2.

Видно, что набухание ограничено, и равновесие наступает в течение 4 ч.

Для расчета параметров капиллярно-пористой структуры гранул ПВХ исследована сорбция паров воды изучаемыми полимерными материалами в изотермических условиях. При переходе от ПВХ-пластиката к экстрагированному в рекомендованных условиях ПВХ-пластикату и полученному из него аниониту ППЭ-1 величины сорбции (X_m , г·г⁻¹), удельной поверхности сорбента ($S_{уд}$, м²·г⁻¹), радиуса пор (r , Å) и суммарного объема пор (W_0 , см³·г⁻¹) возрастают (табл. 2). Возрастание этих структурных параметров в анионите ППЭ-1, по-видимому, обусловлено изменениями в надмолекулярной структуре ПВХ в процессе модификации.

Для характеристики химического строения полученного анионита был изучен его элементный состав (табл. 3). В полученном соединении присутствуют атомы азота, придающие сорбенту анионообменные свойства. Степень превращения, рассчитанная по элементному составу, составляет 55%, что соответствует ее значению, найденному по статической обменной емкости сорбента. Полученный продукт в отличие от исходного ПВХ нерастворим, но немного набухает в ДМФА. Такое поведение продукта модификации ПВХ ПЭПА свидетельствует о сшивании макромолекул и образовании сетчатых структур в образующемся полимере.

Данные ИК-спектроскопических исследований продукта реакции (рис. 3, а) показывают уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 606 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям групп С–Cl, по сравнению с интенсивностью данной полосы в исходном поливинилхлориде (рис. 3, б). Наблюдаемое изменение интенсивности полосы поглощения свидетельствует об уменьшении концентрации С–Cl-групп в макромолекуле образующегося анионита [10]. В ИК-спектре полученного продукта также имеется полоса поглощения при 1274 см⁻¹,

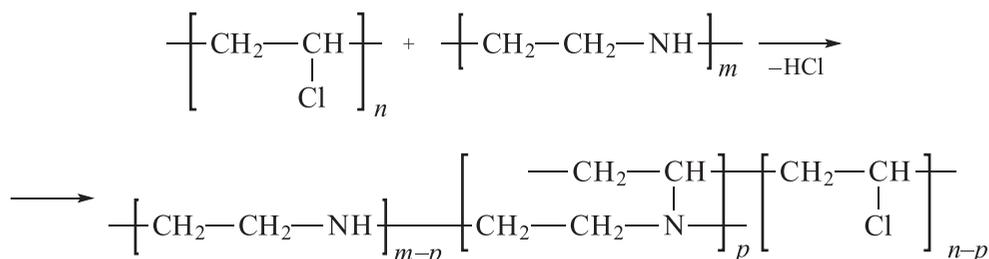
Таблица 2
Капиллярно-пористая структура полимерных образцов и их сорбционные свойства

Показатель	Образец		
	ПВХ-пластикат	экстрагированный ПВХ-пластикат	анионит ППЭ-1
Сорбция $X_m, \text{г} \cdot \text{г}^{-1}$	0.0019	0.0157	0.0189
Удельная поверхность $S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	6.86	55.13	66.45
Суммарный объем пор $W_0, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.010	0.089	0.140
Радиус пор $r, \text{Å}$	29.15	32.28	42.13

соответствующая валентным колебаниям С–N-связей. Наблюдаются широкие полосы поглощения в области 3300–3500 см^{-1} , характерные для первичных и вторичных аминогрупп, образующих межмолекуляр-

ные водородные связи между гидроксильной группой молекулы воды и группами >N–H или –NH₂.

Процесс получения анионита ППЭ-1 можно представить следующей схемой:



Для выявления оптимальных условий получения анионита было изучено влияние температуры на процесс высокотемпературного дозревания, где в основном протекает реакция аминирования хлоридных групп ПВХ. С увеличением температуры реакции до 473 К СОЕ синтезированных ионитов, а значит, и степень

модификации ПВХ возрастает (рис. 4). Дальнейшее увеличение температуры реакции модификации приводит к уменьшению СОЕ, по-видимому, из-за деструкции образующегося полимерного продукта.

Используя данные, приведенные на рис. 4, рассчитали значение энергии активации исследованной

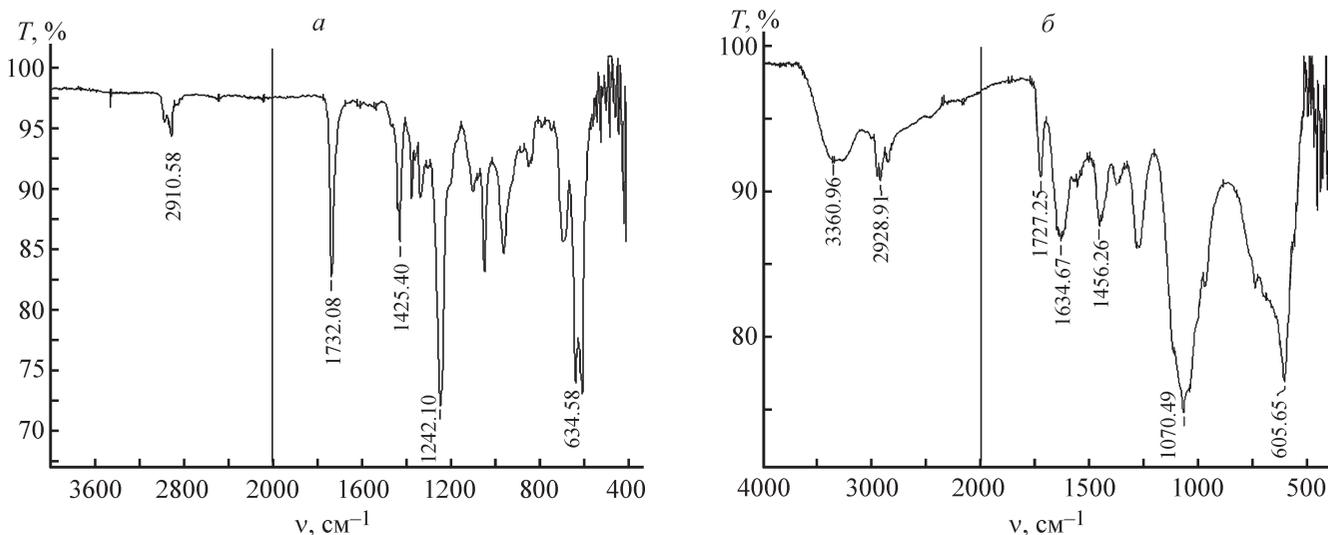


Рис. 3. ИК-спектры поливинилхлорида (а) и продукта его взаимодействия с полиэтиленполиамином (б).

Таблица 3
Элементный анализ анионита ППЭ-1

Сорбент	Содержание, %			
	C	H	Cl	N
ППЭ-1	69.59	8.84	14.47	7.10

реакции (138.5 ± 5.0 кДж·моль⁻¹). Такое высокое значение энергии активации свидетельствует о малой скорости реакции замещения хлоридных групп в ПВХ, что уже отмечалось выше [7], а также о том, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция. О низкой скорости реакции замещения хлоридных групп в ПВХ на аминные свидетельствует и длительность протекания реакции. Максимальное значение СОЕ продукта достигается за 8 ч и имеет значение 7.0 ± 0.5 ммоль·г⁻¹, а дальнейшее увеличение времени взаимодействия не влияет на процесс замещения хлоридных групп (рис. 4).

В табл. 4 приведены некоторые физико-химические характеристики промышленного сорбента АН-31 и синтезированного анионита ППЭ-1. Видно, что полученный сорбент ППЭ-1 по физико-химическим характеристикам не уступает аниониту АН-31 (табл. 4). При этом размер гранул анионита составил 0.4–2.0 мм, они коричневого цвета и имеют неправильную геометрическую форму. Динамическая обменная емкость данного анионита по HCl составляет

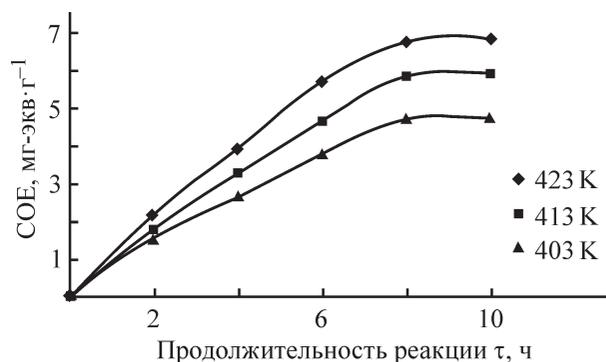


Рис. 4. Зависимость значения статической обменной емкости анионита ППЭ-1 от продолжительности реакции дозревания при различных температурах ($T_{обр} = 373$ К).

1380 мг-экв·дл⁻¹, для широко используемого промышленного анионита АН-31 — 1280 мг-экв·дл⁻¹. Полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) равна 2.5 мг-экв·мл⁻¹, механическая прочность составляет 95–98%. ПСОЕ образца, полученного на полупромышленной установке, выше, чем у образца, полученного в лабораторных условиях, и достигает 7.5 ± 0.5 ммоль·г⁻¹, а механическая прочность сорбента практически не изменяется после 11 циклов регенерации.

В табл. 5 приведены результаты испытания анионита ППЭ-1 в цехе предочистки производства «Капролактан» АО МАХАМ-СНІРСНІQ в условиях действующего производства. Свойства воды, пропущенной через катионит КУ-2 и установку, заполнен-

Таблица 4
Некоторые характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1

Показатель	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Внешний вид	Зерна желтого цвета	Зерна коричневого цвета
Гранулометрический состав:		
размер зерен, мм	0.4–2.0	0.4–2.0
коэффициент однородности	0.3	0.3
Содержание влаги, %, не более	47.0	50.3
Удельный объем в –ОН ⁻ -форме, см ³ ·г ⁻¹	3.3 ± 0.2	3.04 ± 0.2
Полная статическая обменная емкость, мг-экв·мл ⁻¹ , не менее	2.60	2.50
Динамическая обменная емкость, мг-экв·дл ⁻¹	1280	1350
Осмотическая стабильность, %, не менее	85.0	90.0
Механическая прочность	90–95	90–98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

Таблица 5
Результаты испытания анионита ППЭ-1 в условиях действующего производства
Объем использованного сорбента 50 л

Число циклов сорбция–десорбция	Щелочность общая,* ммоль·дм ⁻³ (не более 0.8)		Концентрация хлоридов, мг·дм ⁻³ (не более 1)		рН* (не менее 6.0)		Время работы, ч	Объем пропуска, м ³
	до	после	до	после	до	после		
1	0.7	0.02	1.2	0.65	5.1	6.8	18	1.62
2	0.7	0.02	1.2	0.60	5.1	6.2	14	1.26
3	0.8	0.02	1.2	0.78	5.1	6.5	12	1.08
4	0.7	0.04	1.2	0.77	5.1	6.8	18	1.62
5	0.7	0.01	1.2	0.72	5.1	7.1	14	1.26
6	0.7	0.02	1.2	0.70	5.1	6.2	17	1.53
7	0.7	0.02	1.2	0.70	5.1	7.0	15	1.35
8	0.7	0.02	1.2	0.88	5.1	6.4	17	1.53
9	0.7	0.01	1.2	0.72	5.1	6.5	15	1.35
10	0.7	0.02	1.2	0.68	5.1	6.8	17	1.53
11	0.7	0.02	1.2	0.72	5.1	6.6	16	1.44

* Щелочность исходного раствора приведена до пропуска его через катионит КУ-2, а рН исходного раствора — после пропуска его через катионит КУ-2.

ную анионитом ППЭ-1, отличаются от показателей исходной воды и соответствуют требованиям, предъявляемым к ней в заводском регламенте, все параметры не превышают допустимые значения. Было проведено 11 циклов сорбции и десорбции декатионированной исходной воды полученным анионитом. Регенерацию анионита после насыщения сорбента проводили 4%-ным водным раствором гидроксида натрия. Объемы воды, пропущенной после каждой регенерации, практически одинаковы. Следовательно, полученный новый анионит ППЭ-1 может удалять анионы из декатионированной воды в технологических условиях и его можно использовать в цехах водоочистки для промышленной водоподготовки.

Выводы

Модификацией гранулированного поливинилхлорида-пластиката полиэтиленполиамином получен анионит ППЭ-1, имеющий в составе слабоосновные вторичные и третичные аминогруппы. Определены оптимальные условия получения данного анионита — экстракция пластификатора и примесей из гранул поливинилхлорида-пластиката смесью этилаце-

тат–этиловый спирт в соотношении 8:2, проведение обработки очищенных гранул поливинилхлорида полиэтиленполиамином, дозревание обработанных полиэтиленполиамином гранул поливинилхлорида при температуре 423 К в течение 8 ч.

Полученный анионит ППЭ-1 не уступает по эксплуатационным и физико-химическим свойствам широко используемому аниониту АН-31 и рекомендуется для применения в промышленной водоподготовке с целью поддержания необходимой щелочности и удаления анионов после декатионирования из подготавливаемой воды.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность: — заведующему кафедрой физической химии Венского университета (Австрия) профессору Питеру Лиеберзейту за оказание помощи при проведении исследований по сканирующей электронной микроскопии;

— заместителю главного инженера по науке АО МАХАМ-СНІРСНІQ профессору А. Т. Дадаходжаеву за оказание помощи при проведении исследова-

ний по использованию анионита в промышленной водоподготовке на действующей технологической линии;

— заместителю директора Института биоорганической химии АН РУз академику А. С. Тураеву и ведущему научному сотруднику этого института Н. Ж. Сагдиеву за предоставление возможности проведения исследований по синтезу анионита и изучению его физико-химических свойств в лабораториях института.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проектов ИОТ-2015-7-4 «Освоение технологии получения анионита» и ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+GP-20170927395 «Получение ионитов на основе местного сырья и их использование для сорбции цветных и редких металлов из отходов производства», финансируемых Министерством инновационного развития Республики Узбекистан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

Информация о вкладе авторов

Автор М. Г. Мухамедиев подал идею и предложил условия эксперимента по получению анионита модификацией поливинилхлорида-пластиката полиэтиленполиамином, проводил СЭМ образцов в Венском университете. Автор Д. Ж. Бекчанов проводил экспе-

рименты по синтезу и изучению физико-химических свойств синтезированного анионита.

Информация об авторах

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8065-9651>

Бекчанов Давронбек Жумазарович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3233-5572>

Список литературы

- [1] *Inamuddin, Tauseef Ahmad Rangreez, Abdullah M. Asiri.* Applications of ion exchange materials in chemical and food industries // Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 11–258.
- [2] *Bekchanov D. J., Sagdiev N. J., Mukhamediev M. G.* Study sorption of heavy metals nitrogen — and phosphorus containing polyampholytes // *Am. J. Polym. Sci.* 2016. N 6 (2). P. 46–49. DOI: 10.5923/j.ajps.20160602.03
- [3] *Moulay S.* Chemical modification of poly(vinyl chloride) — Still on the run // *Progress Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 303–331. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001
- [4] *Moulay S.* Trends in chemical modification of poly(vinyl chloride) // *Khimiya (Chemistry)*. 2002. V. 11. P. 217–244.
- [5] *Ameer A. Ameer, Mustafa S. Abdallah, Ahmed A. Ahmed, Emad A. Yousif.* Synthesis and characterization of polyvinyl chloride chemically modified by amines // *Open J. Polym. Chem.* 2013. V. 3. P. 11–15. DOI: 10.4236/ojpcem.2013.31003
- [6] Pat. SU 435527 (опубл. 1975). Способ получения анионита.
- [7] Pat. SU 1700009 (опубл. 1991). Способ получения аминированного поливинилхлорида.