

Исмаилов Ровшан Исраилович
доктор химических наук, профессор
Ташкентский государственный технический университет, г.Ташкент

Хаснов Охун Хасанович
кандидат химических наук
Ташкентский международный университет «Кимё»

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ НОВОГО ИОНИТА НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПРОПИЛЕНА

Аннотация: в работе изучен синтез хлорированного полипропилена в присутствии полиэтиленполиамина и определение кинетики полученного ионита, определение степени пористости, удельного объема и влажности ионита, исследование физико-химических свойств полученного ионита современными спектрометрическими методами на современных оборудованьях, также определены области применения нового синтезированного ионита при очистке сточных вод предприятий.

Ключевые слова: синтез, ионит, хлорированный полипропилен, полиэтиленполиамин.

В мире на сегодняшний день спрос на эффективные ионообменные материалы растет день ото дня. Получение синтетических ионитов является актуальной проблемой. Использование ионитов в металлургии, в различных технологических процессах производственных предприятий, в том числе при очистке сточных вод от различных тяжелых и токсичных металлов, при извлечении благородных металлов из сложных растворов актуальная задача сегодняшнего дня.

На мировом уровне приоритетной задачей является получение ионитов, содержащих электронодонорные атомы азота, серы, фосфора и кислорода, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, а также в этих



направлениях осуществляется изучение кинетики, термодинамики и десорбции сорбции ионов металлов. Особое внимание уделяется синтезу ионитов и определению областей их применения, а также производство ионитов в промышленных масштабах [1,2].

Данная работа посвящена определению оптимальных условий получения нового ионита на основе хлорированного полипропилена (ХПП) и изучению физико-химических, коллоидных свойств полученного ионообменного материала [3, 4].

Синтезирован новый анионит путем модификации полиэтиленполиамина (ПЭПА) гранулированным хлорированным полипропиленом. Реакции модификации проводили из растворов ПЭПА с концентрациями 20, 40, 60, 80 и 100% к ХПП от известной массы реагентов в соотношениях 1:1, 1:2, 1:5 и 1:10. В результате изучения влияния различных факторов на протекание реакций показаны оптимальные условия получения анионита. Реакции модификации проводили в печи, в закрытом сосуде при температурах 333, 343, 353, 363, 373, 393 К и в течение 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 и 18 часов. Факторы, влияющие на выход ионита ПЭПА-модификацией ХПП, исследовали на основе значения статической обменной емкости (СОЕ) полученного ионита.

Первым признаком образования ионообменных материалов является появление у этих полимеров ионообменных свойств. Для проверки наличия ионогенных групп с помощью HCl (0,1 н. раствор) определяли значения СОЕ для анионита, полученного в результате модификации. Модификация ПЭПА в ХПП была впервые изучена в растворе ПЭПА с различными концентрациями. На основании полученных результатов на рис.1. видно, что увеличение концентрации раствора ПЭПА в реакции аминирования приводит к увеличению значения СОЕ ионита.

При проведении процесса в определенном количестве разбавленного раствора ПЭПА возможно его проникновение на внутреннюю поверхность



полимера за счет более легкой подвижности его молекул. Благодаря этому при проведении реакции аминирования ХПП в 80%-ном растворе ПЭПА значение СОЕ для ионита HCl (в 0,1 н. растворе) показало высокое значение. Это свидетельствует о том, что полученный ионит содержит аминогруппы. Реакция модификации ХПП с ПЭПА представляет собой гетерогенный процесс. Из литературы известно, что скорость реакции в таких процессах зависит только от концентрации веществ в жидкой фазе.

Для определения порядка реакции аминирования ХПП в присутствии ПЭПА мы рассчитали логарифмическую зависимость степени замещения на основании данных, представленных на рис.2. С помощью этого графического метода рассчитывают порядок реакции аминирования на основе зависимости скорости реакции от концентрации ПЭПА.

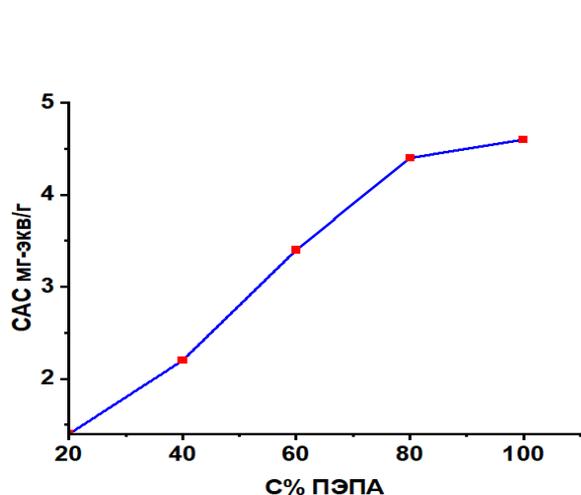


Рис.1. Зависимость значения СОЕ ионита от концентрации ПЭПА (T=473K).

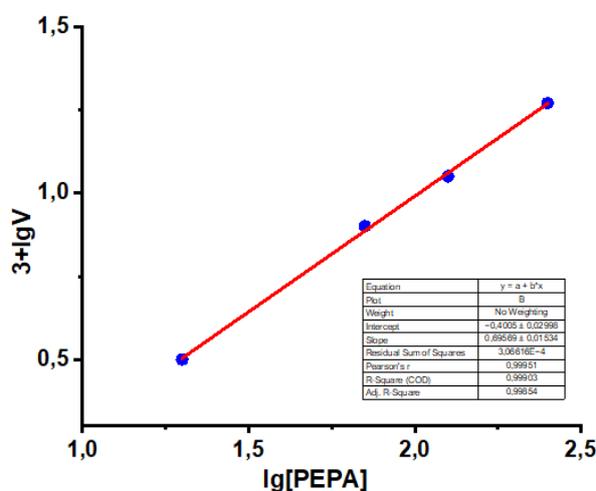


Рис.2. Логарифмическая зависимость показателя концентрации реакции модификации ХПП и ПЭПА от концентрации ПЭПА (T=423 K; t=5 c)

При изучении влияния температуры на реакцию аминирования ХПП с ПЭПА процесс проводили при температурах от 50°C до 120 °C. На основании значения СОЕ и изменения массы полученного ионита была найдена оптимальная температура процесса модификации. Учитывалось выделение HCl



с повышением температуры, вместо -Cl групп замещение на аминогруппы. Полученные результаты показаны на рисунке 3.

На рис. 4 видно, что СОЕ образующегося анионита увеличивается при увеличении продолжительности реакционного процесса до 12 часов, затем остается практически неизменной, а через определенное время снижается. Также установлено, что длина и характер мостика между макроцепью и функциональной группой влияет на СОЕ экстрагируемых ионов. Также определенное влияние на связывание молекул ПЭПА оказывает пространственная структура и регулярность функциональных групп в цепи ХПП. За это время было обнаружено, что жидкий ПЭПА проникает в поры гранул ХПП и модифицируется в макромолекулярную цепь ПЭПА.

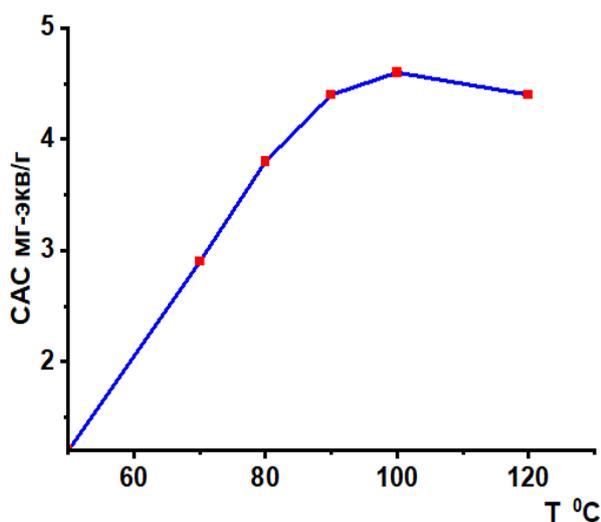
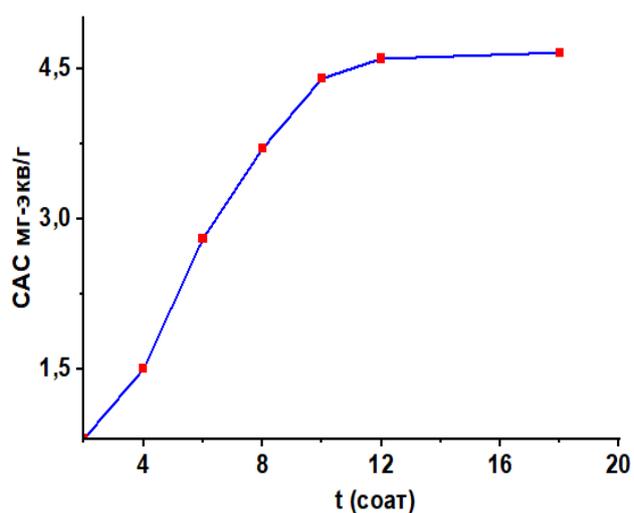


Рис.3. Зависимость значения СОЕ ионита от температуры реакционной среды



4-расм. График зависимости значения СОЕ ионита от продолжительности реакции ($\text{C}\%=80\%$; $T=373\text{K}$)

Для идентификации продукта реакции ХПП и ПЭПА был проведен анализ ИК-спектра. Ниже на рис. 5и бпредставлен анализ ИК-спектров образцов.



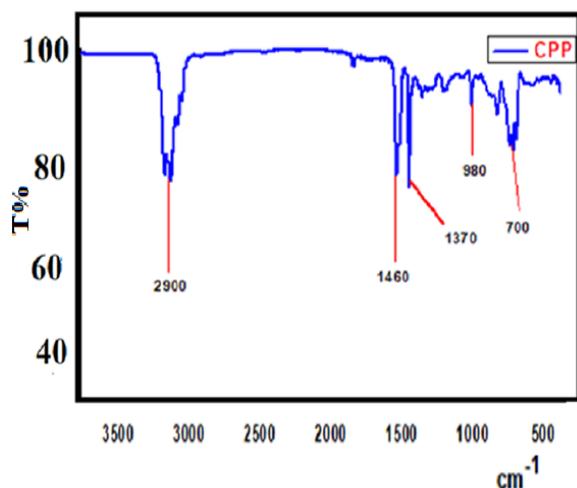


Рис.5. ИК-спектр хлорированного полипропилена.

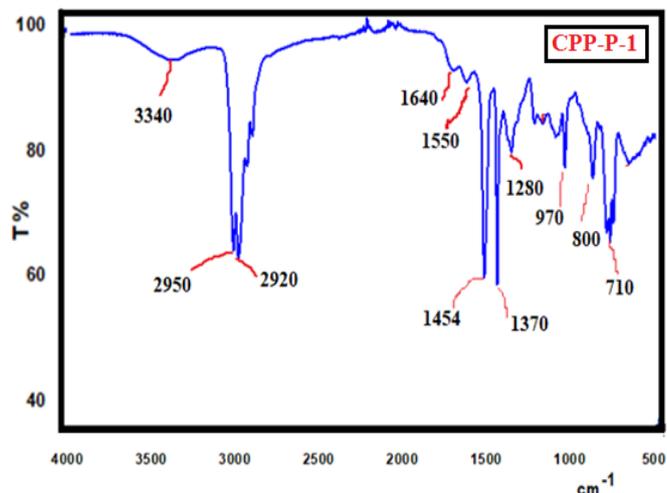


Рис.6. ИК-спектр ионита полученного на основе ХПП.

На рисунках 5 и 6 видно, что в ИК-спектрах образующихся полимеров наблюдаются линии поглощения в районе 1640 cm^{-1} , эти поглощения характерны для валентных колебаний связей $>C=C<$. Появление этих линий связано с дегидрохлорированием винильных групп (рис. 5). Для всех исследованных образцов на рис.6 наблюдаются линии поглощения в области $1450\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$, которые характерны для скелетных C-C, деформационных C-N и деформационных CH_2 вибрации. В ИК-спектрах образцов, рис. 5, обнаруживаются интенсивные линии поглощения на длине волн 700 cm^{-1} , которые в свою очередь характерны для валентных колебаний C-Cl. Также на рис. 6 поглощение в области 3340 cm^{-1} характеризует деформационные колебания связи $>\text{NH}$. Наличие широких областей поглощения в области 1280 cm^{-1} , характеризующих соли вторичных и первичных аминов, свидетельствуют о наличии аминогрупп в виде внутренних солей в поликомплексонах.

Таким образом, определены оптимальные условия процесса модификации ХПП с ПЭПА. Исследовано влияние различных факторов на ход реакции. Определено, что оптимальные условия проведения реакции при температуре 100°C в течение 12 часов. Статическая обменная емкость ионита, полученного в



этих условиях, составила 4,6 мг-экв/г по HCl. Физико-химическими методами доказано, что полученный ионообменный материал содержит атомы азота.

Литература

1. Л.А.Солодухина, Л.А.Абросимова. Смолы ионообменные (катиониты), марки КУ -2-8, КУ -2-8 ЧС, КУ -2-8 ЧС. Патент RU 2013 147 450 А 2015.
2. Е.Е.Ергожин и др. Изучение сорбционной способности синтезированных анионитов на основе анилина, эпихлоргидрина и некоторых полиаминов по отношению к ионам молибдена (VI) // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – №. 5. – С. 635-641.
3. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Н.Г.Валеева, Р.И.Исмаилов. Исследование свойств и структуры анионита на основе хлорированного полипропилена современными спектральными методами // Вестник УзНУ. – Ташкент, 2022. №3. -С. 415-419.
4. О.Х.Хасанов, Р.И.Исмаилов. Синтез азотсодержащего ионита на основе полипропилена и его статическая обменная емкость // «Advances in Science and Technology» XLIII Международная научно-практическая конференция. Moscow. 2022. –С. 52-53.

