

Получение ионообменных материалов на основе отходов карбоцепных полимеров

М. В. Базунова*, Р. А. Мустакимов, В. П. Захаров

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: mbazunova@mail.ru*

Разработан метод получения катионита на основе отходов полистирола (ПС) путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты (ПАК) в водной среде в присутствии иницирующей системы H_2O_2/Fe^{2+} при температуре 70 °С в атмосфере инертного газа. Статическая обменная емкость (СОЕ) образцов ПС-крошки с привитыми цепями ПАК достигает 1.0 мг-экв/г. Проведено сульфирование как немодифицированных отходов полипропиленового (ПП) волокна, полиэтиленовой (ПЭ) пленки и ПС-крошки, так и модифицированных предварительным окислением. Окисленные отходы ПЭ и ПП в большей степени подвергаются сульфированию и имеют большую СОЕ.

Ключевые слова: отходы карбоцепных полимеров, ионообменные материалы, химическое модифицирование.

При химической модификации изменяется химическое строение полимеров путем введения в макромолекулы фрагментов иной химической природы. В некоторых же случаях необходимо улучшить лишь характеристики поверхности, сохранив неизменными свойства материалов в объеме, например, при создании эффективных защитных покрытий, улучшении механических свойств композиционных материалов, изменении в нужном направлении смачиваемости, сорбционных, адгезионных и электрических характеристик материалов [1–5]. Таким образом, поверхностное химическое модифицирование является перспективным методом утилизации отходов полимерных материалов. Очевидно, что, экономя на затратах при создании нужных форм материалов, нет необходимости создавать сложные технологии химического поверхностного модифицирования.

Ранее на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ проведена разработка способа получения волокнистых ионитов и ионообменных мембран на основе отходов ПП- волокна и ПЭ-пленки путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиэлектролитов (полиакриловой кислоты, поли-2-винилпиридина, поли-4-винилпиридина) в водной среде [6].

Целью данной работы явилось изучение простых и доступных методов поверхностного химического модифицирования отходов изделий из полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС) как метода создания ионообменных материалов.

Экспериментальная часть

Отходы полимерных материалов: ПП – волокно и ПЭ-пленку, ПС-крошку мыли с помощью моющего средства, промывали водопроводной, потом дистиллированной водой и сушили.

• Методика окисления отходов полимерных материалов

1.5 г отходов ПО загрузили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером для подачи воздуха. Добавили 150 мл 2.7 М – го раствора пероксида водорода (43.5 мл 30%-го H_2O_2 + 106.5 мл дистиллированной воды), расчетное количество $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ нагрели при перемешивании до 70–90°C и подавали воздух с помощью компрессора в течение 12 часов. По окончании процесса раствор перекиси водорода слили, образец тщательно промыли сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре. После анализа полученного образца на содержание гидропероксидных (ГП) групп обработали 10 мл изопропилового спирта, 2.5 мл ледяной уксусной кислоты, 2.5 мл натрия йодистого и выдерживали при температуре 80°C в течение 10–15 минут, потом поставили в темное место на 20 минут. Затем образец отфильтровали, промыли дистиллированной водой и сушили на воздухе.

• Методика прививки акриловой кислоты (АК) к предварительно окисленным отходам ПС

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой залили 24 мл 15% раствора АК, продули аргоном. Затем загрузили навеску окисленного ПС с концентрацией гидроперекисных групп $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/г, необходимое количество $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2O_2 и нагревали при перемешивании при температуре 75°C в течение 4.5 часов в атмосфере аргона. По окончании процесса образец тщательно промыли сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, после высушили при комнатной температуре.

• Методика обработки раствором хлорсульфоновой кислотой (ХСК) предварительно окисленного полимерного материала

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и капельной воронкой загрузили навеску предварительно окисленного ПП-волокна, ПЭ-пленки или ПС-крошки и залили 40 мл четыреххлористого углерода (ЧХУ) или хлороформ. В капельную воронку залили раствор ХСК в ЧХУ или хлороформе в соотношении 2:14, предварительно проверив ее на герметичность. Прикапывали раствор ХСК в течение 2 часов при температуре 50 °С. После

окончания процесса волокно тщательно промыли раствором 1% H_2SO_4 , а затем дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре.

СОЕ полученных ионообменных материалов определяли по ГОСТ 20255.1–89

Обсуждение результатов

В данной работе в качестве объекта исследований использованы отходы ПС (пенополистирола), ПП-волокна и ПЭ-пленки. В качестве метода предварительной модификации этих материалов выбрано их окисление с образованием гидроперекисных (ГП) групп. Проведение дальнейшей химической модификации может быть достигнуто путем последующих превращений возникших после окисления гидроперекисных групп. Так, термическое разложение ГП – групп приводит к возникновению на поверхности свободных радикалов и инициированию роста привитых цепей. Представляется целесообразным продолжение разработок способов получения ионообменных материалов, полученных на основе отходов изделий из карбоцепных полимеров, проводимых на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ.

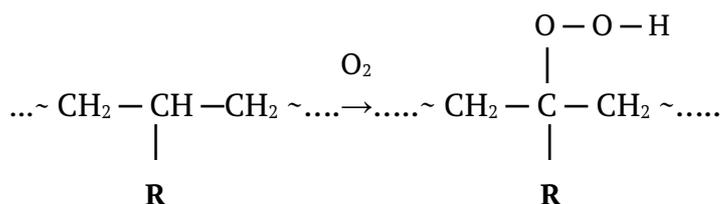


Рис. 1. Окисление карбоцепных полимеров, R = $-CH_3$, $-H$, $-C_6H_5$ и др.

Разработанный ранее метод получения ионообменных материалов на основе отходов ПП-волокна и ПЭ-пленки применен для получения гранулированного катионита на основе отходов ПС-крошки, путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты. Очистку мономеров от ингибитора перед прививкой не проводили, так как предварительные опыты показали, что гомополимеризация АК в водной среде в присутствии иницирующей системы H_2O_2/Fe^{2+} протекает без существенного индукционного периода. Прививку осуществляли при температуре $70^\circ C$ в атмосфере инертного газа в присутствии инициатора, характерного для водной среды – пероксида водорода.

Степень прививки для синтезированных образцов, определенная по привесу ΔP привитого материала в процентах по отношению к весу исходного материала достигает 13.4%.

Статическая обменная емкость образцов ПС с привитыми цепями ПАК составила ≈ 1.0 мг-экв/г.

Таблица 1. Условия прививки АК к поверхности окисленных отходов ПС-крошки

№	Объект модифицирования	Реагент	Среда	Конц. ГП- групп в исх. материале, 10^{-5} моль/г	Привес, %	СОЕ привитых образцов, мг-экв/г
1	отходы ПС	15% р-р АК, H_2O_2/Fe^{+2}	H_2O	3.8	13.4	1.0
2	Отходы ПС	15% р-р АК, H_2O_2/Fe^{+2}	H_2O	1.2	6.0	0.87
3	Отходы ПС	15% р-р АК, H_2O_2/Fe^{+2}	H_2O	-	-	-

Наиболее широко применяемым в промышленности сильнокислотным катионитом является катионит КУ-2, получаемый сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом с использованием в качестве сульфорирующего агента хлорсульфоновой кислоты. Отходы изделий из карбоцепных полимеров, особенно ПС, являются удобным исходным сырьем для получения катионита, аналогичного катиониту КУ-2. В связи с этим проведено взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой (ХСК) как немодифицированных отходов ПС, так и модифицированных предварительным окислением и последующим восстановлением образовавшихся на поверхности ГП-групп до гидроксигрупп йодоводородной кислотой. Предполагается, что в немодифицированных предварительным окислением образцах отходов изделий из карбоцепных полимеров во взаимодействие с ХСК вступают вторичные и третичные атомы углерода и в результате на поверхности полимерного материала появляются сульфохлоридные группы, которые при дальнейшем кислотном гидролизе превращаются в сульфогруппы. В модифицированных предварительным окислением образцах отходов ПС, взаимодействие с ХСК может идти как по вторичным и третичным атомам углерода цепи, так и по ОН-группам (с образованием гидросульфатов).

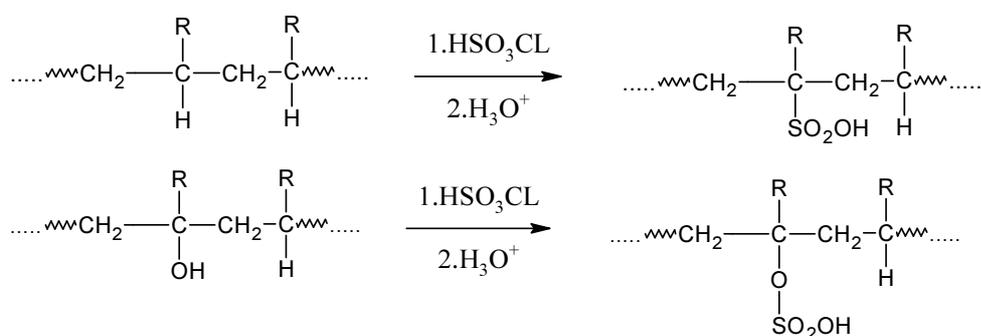


Рис. 2. Взаимодействие модифицированных и немодифицированных образцов отходов изделий из ПС с ХСК. R = -CH₃, -H, -C₆H₅ и др.

Результаты взаимодействия ХСК с отходами изделий из ПО представлены в таблице 2.

Таблица 2. Условия взаимодействия ХСК с отходами изделий из карбоцепных полимеров

№	Объект модифицирования	Конц. ГП-групп в исх. материале, 10^{-3} моль/г	Реагент	Среда	СОЕ, 10^{-4} мг-экв/г
1	ПП-волокно (ГОСТ 26574–85)	0.7	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	0.5
2	Отходы ПП-волокна (окисл.)	5.5	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	3.8
3	ПЭ-пленка (ГОСТ 17811–78)	0.2	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	0.2
4	Отходы ПЭ-пленки (окисл.)	2.4	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	2.2
5	ПС (исх.)	0.5	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	1.0
6	ПС (окисл.)	0.5	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	1.0

Как следует из данных, представленных в таблице, модифицированные окислением отходы ПЭ и ПП в большей степени подвергаются воздействию ХСК и, соответственно, имеют большую статическую обменную емкость. Отходы ПС, и модифицированные, и немодифицированные, в изученных условиях сульфатируются и сульфатируются незначительно. Вероятно, данный факт можно объяснить тем, что окисление отходов ПС не приводит к заметному накоплению ГП-групп на поверхности материала, поэтому после восстановления йодистоводородной кислотой концентрация ОН-групп невелика и, соответственно, мала концентрация введенных гидросульфатных групп после обработки ХСК. Прямое сульфирование ПС по атомам углерода боковых бензольных колец, вероятно, не протекает из-за их низкой доступности вследствие свернутой конформации макромолекул.

Выводы

1. Разработан метод получения гранулированного катионита на основе отходов ПС путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой

кислоты в водной среде в присутствии иницирующей системы H_2O_2/Fe^{2+} при температуре 70 °С в атмосфере инертного газа. Статическая обменная емкость образцов ПС-крошки с привитыми цепями ПАК достигает 1.0 мг-экв/г.

2. Проведено сульфирование как немодифицированных отходов ПП-волокна, ПЭ-пленки и ПС-крошки, так и модифицированных предварительным окислением. Установлено, что модифицированные окислением отходы ПЭ и ПП в большей степени подвергаются сульфированию и, соответственно, имеют большую статическую обменную емкость.

Литература

1. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полимеров. Л.: Химия, 1984. 250 с.
2. Филимошкин А. Г., Воронин Н. И. Химические реакции полимеров полипропилена и полиэтилена. Томск: Издательство Томского университета, 1990. 340 с.
3. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990. 275 с.
4. Денисов Е. Т., Шилов Е. Б. Диффузионный режим иницированного окисления полимеров// Высокомолек. соединения. 1983. сер. А 25. №6. С. 1196–1203.
5. Новоселова Л. Ю. Бордунов В. В. О возможности химической модификации волокнистого материала из отходов изделий из полипропилена //Пластические массы. 2002. №6. С. 46–48.
6. Базунова М. В., Колесов С. В., Корсаков А. В. Получение ионообменного волокна на основе отходов полипропилена, модифицированных привитой полиакриловой кислотой. // Журнал прикладной химии. 2006. т. 79. вып. 5. С. 865–867.

Статья рекомендована к печати кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ (докт. хим. наук, проф. Е. И. Кулиш)

Preparation of ion-exchange material based on waste carbon-chain polymers

M. V. Bazunova*, R. A. Mustakimov, V. P. Zakharov

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: mbazunova@mail.ru*

A method for producing the cation exchanger based on polystyrene waste (PS) by their oxidation and subsequent preliminary grafting chains of polyacrylic acid (PAA) in an aqueous medium in the presence of an initiating H_2O_2/Fe^{2+} system at

70 °C in an inert gas atmosphere has been developed. Static exchange capacity (SEC) PS-crumb samples grafted chains PAA reaches 1.0 mEq/g. A sulfonation as a waste of unmodified polypropylene (PP) fiber, polyethylene (PE) film and PS-crumbs, and modified pre-oxidation. The oxidized PP and PE residues are more exposed and have greater sulfonation SEC.

Keywords: waste carbon-chain polymers, ion-exchange materials, chemical modification.