

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

М. В. Базунова, Р. А. Мустакимов, Ф. Р. Гимаева*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, г. Уфа, *e-mail: robmust@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2017 г.

Разработан метод синтеза катионообменного материала на основе отходов вторичного полипропилена (ВПП) путем предварительного окисления ВПП и последующей прививки полиакриловой кислоты (ПАК). При этом статическая обменная емкость (СОЕ) образцов ВПП с привитыми цепями ПАК составила 1,4-2,0 мг-экв/г. В качестве другого способа модификации отходов полипропилена использовали сульфирование немодифицированного ВПП и образцов ВПП, модифицированных предварительным окислением. Установлено, что модифицированные окислением образцы ВПП в большей степени подвергаются сульфированию и имеют более высокие значения СОЕ.

Ключевые слова: полимеризация, полипропилен, ионообменные материалы, модификация отходов, вторичный полипропилен.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день химическая модификация полимеров с целью улучшения их эксплуатационных свойств является актуальным направлением, используемым в рециклинге материалов, в том числе полимерных. При этом часто основной целью химической модификации является целенаправленное изменение характеристик поверхности полимера при одновременном сохранении свойств исходных материалов в объеме. В частности, химическая модификация применяется при создании эффективных защитных покрытий, улучшении механических свойств композиционных материалов, изменении в нужном направлении сорбционных, адгезионных и электрических характеристик материалов [1–5]. Важно отметить, что химическое модифицирование поверхности является также перспективным методом утилизации отходов полимерных материалов. При его использовании экономятся затраты на создание нужных форм материалов, так как исходные полимеры могут иметь необходимую форму (пленка, волокно, гранулы и др.).

Ранее на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии Башкирского государственного университета был разработан способ получения волокнистых ионитов и ионообменных мембран на основе отходов полипропиленового волокна путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиэлектролитов (полиакриловой кислоты (ПАК)) в водной среде [6].

Целью данной работы является разработка простых и доступных методов химического модифицирования поверхности вторичного дробленого полипропилена (вторичный полипропилен - ВПП) разных производителей как метода создания ионообменных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались отходы производства полимерных материалов марки 350 белый Мастербатч 22, соответствующие полипропилену марки Н-350FF/3 и представляющие собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский) и ВПП ТПК «МИР» (г. Уфа). Образцы промывали водопроводной, потом дистиллированной водой и сушили.

Методика окисления отходов полимерных материалов

1,5 г отходов ВПП загружают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером для подачи воздуха. Добавляют 150 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 2,7 М (43,5 мл 30%-ного H_2O_2 + 106,5 мл дистиллированной воды), расчетное количество $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, нагревают при перемешивании до 70–90°C и подают воздух с помощью компрессора в течение 12 часов. По окончании процесса раствор пероксида водорода сливают, образец тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, сушат на воздухе при комнатной температуре. После анализа на содержание гидропероксидных групп (ГП) полученный образец обрабатывают 10 мл изопропилового спирта, 2,5 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл натрия йодистого и выдерживают при температуре 80°C в течение 10-15 минут, потом ставят в темное место на 20 минут. Затем образец отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

Методика прививки акриловой кислоты (АК) к предварительно окисленным отходам ВПП

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой, заливают 24 мл 15% раствора акриловой кислоты (АК), продувают аргоном. Затем загружают навеску окисленного ВПП с концентрацией гидропероксидных групп $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/г, необходимое количество $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 и нагревают при перемешивании при температуре 75°C в течение 4,5 часов в атмосфере аргона. По окончании процесса образец тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, после высушивают при комнатной температуре.

Методика обработки раствором хлорсульфоновой кислоты (ХСК) предварительно окисленного полимерного материала

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и капельной воронкой,

загружают навеску предварительно окисленного ВПП, добавляют 40 мл четыреххлористого углерода (ЧХУ) или хлороформа. В капельную воронку заливают раствор ХСК в ЧХУ или хлороформе в соотношении 2 : 14, предварительно проверив ее на герметичность. Прикапывают раствор ХСК в течение 2 часов при температуре 50°C. После окончания процесса образец тщательно промывают раствором 1% H₂SO₄, а затем дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Статическую обменную емкость (СОЕ) полученных ионообменных материалов определяли по ГОСТ 20255.1–89.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследований в работе являлись отходы полипропилена - ВПП. В качестве метода предварительной модификации отходов было выбрано их окисление с образованием гидропероксидных групп (ГП) (рис. 1).

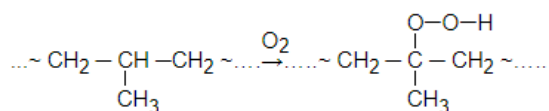


Рис. 1. Окисление полипропилена с образованием гидропероксидных групп.

Проведение дальнейшей химической модификации может быть осуществлено путем последующих превращений образовавшихся в результате окисления гидропероксидных групп. Так, термическое разложение ГП-групп приводит к возникновению на поверхности свободных радикалов и инициированию роста привитых цепей.

Модифицирование отходов ВПП прививкой ПАК

Разработанный на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ метод получения ионообменных материалов на основе отходов полпропиленового волокна применен для получения гранулированного катионита на основе отходов ВПП, 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 H₂O₂/Fe²⁺ протекает без существенного индукционного периода. Прививку осуществляли при температуре 70°C в атмосфере инертного газа в присутствии инициатора, характерного для водной среды – пероксида водорода.

Степень прививки для синтезированных образцов, определенная по привесу ΔР привитого материала в процентах по отношению к весу исходного материала, и статическая обменная емкость образцов ВПП с привитыми цепями ПАК приведены в таблице 1.

Модифицирование отходов ВПП взаимодействием с хлорсульфоновой кислотой

Наиболее широко применяемым в промышленности сильнокислотным катионитом является катионит КУ-2, получаемый сульфированием сополимера

стирола с дивинилбензолом с использованием в качестве сульфирующего агента хлорсульфоновой кислоты [7]. Отходы изделий из карбоцепных полимеров, особенно ВПП, являются удобным исходным сырьем для получения катионита, аналогичного катиониту КУ-2. В связи с этим был предложен второй способ модификации отходов ВПП, а именно взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой (ХСК) как немодифицированных отходов ВПП, так и модифицированных предварительным окислением и последующим восстановлением йодоводородной кислотой образовавшихся на поверхности материала ГП-групп до гидроксильных групп [8].

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 ВПП, взаимодействие с ХСК может идти как по вторичным и третичным атомам углерода цепи, так и по ОН-группам (рис. 2). Свойства продуктов взаимодействия ХСК с отходами вторичного ПП представлены в таблице 2.

Таблица 1. Условия прививки АК к поверхности окисленных отходов ВПП

№	Объект модифицирования	Реагент	Концентрация ГП**- групп в исходном материале, 10^{-3} моль/г	Привес, %	СОЕ привитых образцов, мг-экв/г
1	ВПП 350 белый Мастербатч 22	15% АК*, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$	4,2	14,8	2,0
2	ВПП ТПК «МИР»	15% АК*, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$	2,7	13,5	1,4

*АК – акриловая кислота, **ГП – гидропероксидная группа

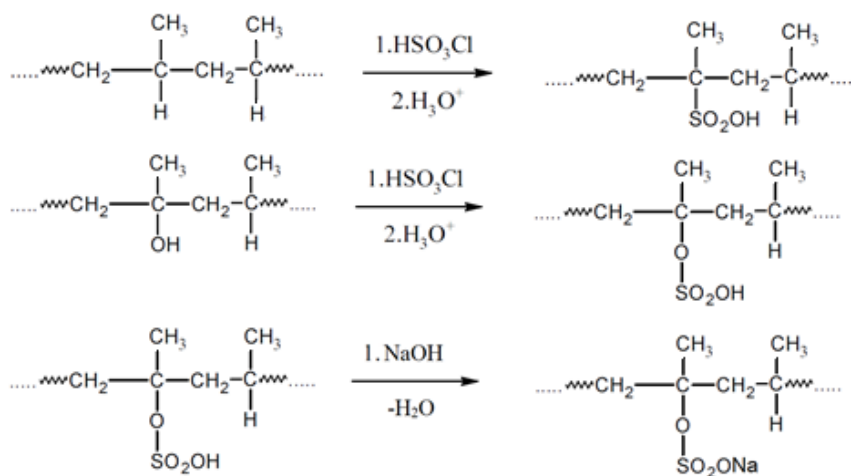


Рис. 2. Взаимодействие модифицированных и немодифицированных образцов отходов изделий из ВПП с ХСК.

Таблица 2. Условия взаимодействия ХСК с отходами ВПП

№	Объект модифицирования	Реагент	Среда	Концентрация ГП-групп в исходном материале, 10^{-3} моль/г	СОЕ привитых образцов, 10^{-4} мг-экв/г
1	ВПП 350 белый Мастербатч 22	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	5,7	3,9
2	ВПП ТПК «МИР»	1% р-р HSO_3Cl	CHCl_3	5,5	3,8

Из полученных данных следует, что модифицированные окислением отходы ПП в большей степени подвергаются воздействию ХСК и, соответственно, имеют большую статическую обменную емкость. Отходы ВПП, и модифицированные, и немодифицированные, в изученных условиях сульфатуются и сульфатируются в незначительной степени. Вероятно, данный факт можно объяснить тем, что окисление отходов ВПП 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан метод получения гранулированного катионита на основе отходов ВПП путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты в водной среде в присутствии иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ при температуре 70°C в атмосфере инертного газа. Статическая обменная емкость образцов ВПП с привитыми цепями ПАК достигает 1,4-2,0 мг-экв/г.

В качестве другого способа модификации предложено сульфирование отходов ВПП. Проведено сульфирование как немодифицированных отходов ВПП, так и модифицированных предварительным окислением. Установлено, что модифицированные окислением отходы ВПП в большей степени подвергаются сульфированию и, соответственно, имеют более высокую статическую обменную емкость.

Исходя из полученных данных о статической обменной емкости образцов ВПП, полученных двумя способами, можно сделать вывод, что сульфирование предварительно окисленных образцов ВПП хлорсульфоновой кислотой, является более эффективным методом модификации с целью получения катионитов.

Таким образом, установлено, что использованные виды отходов полипропилена могут быть вовлечены в рециклинг материалов, например, для получения гранулированных катионитов и анионитов.

Список литературы:

1. *Сирота А.Г.* Модификация структуры и свойств полимеров. Л.: Химия, 1984.
2. *Филимошкин А.Г., Воронин Н.И.* Химические реакции полимеров полипропилена и полиэтилена. Томск: Издательство Томского университета, 1990. С. 340.
3. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990. С. 275.
4. *Денисов Е.Т., Шилов Е.Б.* // Высокомолек. соединения. 1983. Т. А-25. № 6. С. 1196.
5. *Новоселова Л.Ю. Бордунов В.В.* // Пластические массы. 2002. № 6. С. 46.
6. *Базунова М.В., Колесов С.В., Корсаков А.В.* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. вып. 5. С. 865.
7. *Базунова М.В., Прочухан Ю.А.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 875.
8. *Базунова М.В., Хакимзянов Р.И., Бабаев М.С., Колесов С.В.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3. С. 501.

**PREPARATION OF ION-EXCHANGE MATERIAL USING
CHEMICAL MODIFICATION OF POLYPROPYLENE WASTE**

M. V. Bazunova, R. A. Mustakimov*, and F. R. Gimayeva

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education Bashkir State University, Ufa,
Russia, *e-mail: robmust@mail.ru

Received October 19, 2017

Abstract – A method for preparing a cation-exchange material based on recycled polypropylene by preliminary oxidation of recycled polypropylene (RPP) and subsequent grafting of polyacrylic acid has been developed. The resulting values of static exchange capacity (SEC) of modified samples with grafted chains varied within the range of 1.4-2.0 meq/g. Additional method for modifying polypropylene waste was suggested, which involved sulphurization of both unmodified RPP samples and RPP samples modified by preliminary oxidation. The pre-oxidized samples were sulfonated to a greater extent and characterized by higher SEC values.

Keywords: polymerization, polypropylene, ion-exchange materials, waste modification, recycled polypropylene.