

УДК 661.183.123

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА СОПОЛИМЕРА НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Н.В. Балановский^{1*}, А.Г. Чередниченко²¹АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»;²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; *e-mail: n3246185@yandex.ru

Проведены исследования реакции аминотриазолиза диэтилентриамином сополимеров нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом в разных условиях. Изучено влияние температуры и концентрации катализатора на свойства синтезированных анионитов в зависимости от времени ведения реакции аминотриазолиза. На основании полученных результатов предложены условия синтеза анионитов с высокими емкостными характеристиками.

Ключевые слова: ионообменные смолы, свойства анионитов, аминотриазолиз сополимеров.

В настоящее время ионообменные материалы и технологии широко используются для водоочистки и водоподготовки [1–3]. Вода является одним из основных природных ресурсов, необходимых для жизнедеятельности человека. Резкое сокращение мировых природных запасов воды, пригодной для использования, привело к необходимости проведения глобальных экологических и технических мероприятий по минимизации выбросов сточных вод, разработке новых и совершенствованию имеющихся технологий водоочистки. При этом речь идет о получении не только питьевой воды из природных источников для снабжения населения, но и технологической воды, необходимой для работы всех производственных предприятий.

Особое внимание вопросам очистки воды с помощью ионообменных фильтров уделяют на предприятиях коммунального хозяйства, в пищевой и фармацевтической промышленности, предприятиях энергетической отрасли [4–5]. В Российской Федерации более 90% от общего объема потребления ионообменных смол приходится на водоочистку и водоподготовку. В настоящее время около 85% необходимых для российской промышленности ионитов приобретает за границей. Поэтому в нашей стране вопросы промышленного производства современных ионообменных материалов различного назначения в целях импортозамещения и разработки новых ионитов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, являются актуальными [1–3].

Экспериментальная часть

В ходе разработки технологии современных анионитов на основе сополимеров акрилонитрила

(НАК) с дивинилбензолом (ДВБ) и метилметакрилатом (ММА), обладающих улучшенными техническими характеристиками, нами были проведены исследования реакции их аминотриазолиза в разных условиях. В качестве исходного материала использовали сополимер НАК–ДВБ–ММА, полученный из полимеризационной смеси, содержащей 80% НАК, 15% ДВБ и 5% ММА. Иницирование реакции полимеризации проводили с помощью перекиси бензоила, а в качестве порообразователя использовали изооктан и ПБ-3 (АО «ВНИИХТ»). Полученные сополимеры после промывки и воздушной сушки аминировали диэтилентриамином (ДЭТА) в присутствии катализатора (элементарной серы) [6–7]. В ходе аминотриазолиза из реакционной массы отбирали пробы гранул анионита и определяли его технические характеристики: обменную емкость по иону хлора (OE_{Cl}), обменную емкость карбоксильных групп (OE_{COOH}), удельный объем ($V_{уд}$) и коэффициент набухания ($K_{набух}$). Полученные результаты представлены в табл. 1, 2.

Результаты и их обсуждение

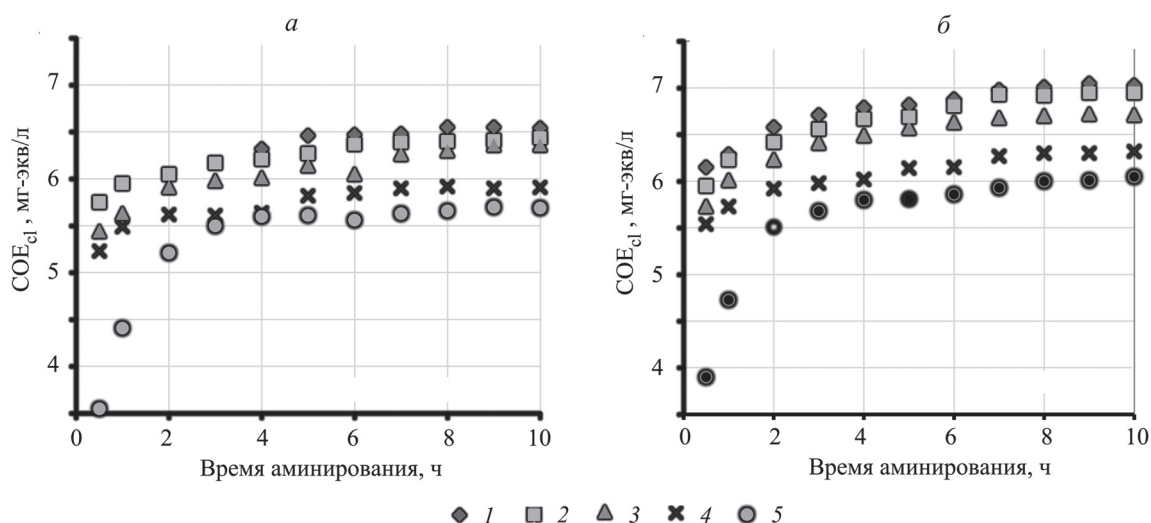
В результате проведенных при разной температуре (120 и 140 °С) и разном количестве катализатора (0,1–1,0% к массе сополимера) экспериментов по аминотриазолизу сополимеров нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом (НАК–ДВБ–ММА), синтезированных с использованием порообразователей ПБ-3 и изооктана, были получены временные зависимости свойств конечного анионита от условий проведения реакции (рисунок). На основании сравнительного анализа полученных данных было предложено снизить температуру реакции со 140

Т а б л и ц а 1

Влияние условий аминирования сополимера НАК–ДВБ–ММА (80% НАК, 15% ДВБ, 5% ММА; порообразователь – изооктан, катализатор – сера) диэтилентриамином (ДЭТА) на технические показатели образцов анионитов

Показатель	Время аминирования, ч											
	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$T_{ам.} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$												
COE_{Cl^-} , мг-экв/г	–	–	–	–	6,32	6,46	6,47	6,48	6,55	6,55	6,54	
COE_{COOH^-} , мг-экв/г	–	–	–	–	0,26	0,29	0,30	0,31	0,32	0,31	0,33	
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,77	
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$												
COE_{Cl^-} , мг-экв/г	5,75	5,95	6,05	6,17	6,21	6,27	6,37	6,39	6,40	6,41	6,44	
COE_{COOH^-} , мг-экв/г	0,08	0,09	0,06	0,06	0,07	0,11	0,13	0,16	0,20	0,20	0,19	
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,56	
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,5\text{ мас.}\%$												
OE_{Cl^-} , мг-экв/г	5,44	5,63	5,91	5,98	6,01	6,14	6,05	6,26	6,30	6,36	6,36	
OE_{COOH^-} , мг-экв/г	0,04	0,01	0,05	0,07	0,09	0,11	0,14	0,16	0,19	0,18	0,20	
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,29	
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,2\text{ мас.}\%$												
COE_{Cl^-} , мг-экв/г	5,23	5,49	5,62	5,61	5,64	5,82	5,85	5,90	5,92	5,90	5,91	
COE_{COOH^-} , мг-экв/г	0,2	0,13	0,14	0,13	0,17	0,14	0,13	0,11	0,10	0,11	0,10	
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3,00	
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,1\text{ мас.}\%$												
COE_{Cl^-} , мг-экв/г	3,55	4,41	5,21	5,5	5,6	5,61	5,56	5,63	5,66	5,7	5,69	
COE_{COOH^-} , мг-экв/г	0,1	0,21	0,37	0,24	0,23	0,18	0,16	0,13	0,11	0,09	0,10	
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,67	

О б о з н а ч е н и я: $T_{ам.}$ – температура аминирования, $C_{кат.}$ – содержание катализатора.



Изменение обменной емкости анионита в ходе реакции аминирования сополимеров НАК–ДВБ–ММА с порообразователем изооктаном (а) и НАК–ДВБ–ММА с порообразователем ПБ-3 (б) диэтилентриамином (ДЭТА) в разных условиях: $T_{ам.} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$ (1); $T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$ (2); $T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,5\text{ мас.}\%$ (3); $T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,2\text{ мас.}\%$ (4); $T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}, C_{кат.} = 0,1\text{ мас.}\%$ (5)

Т а б л и ц а 2

Влияние условий аминирования сополимера НАК–ДВБ–ММА (75% НАК, 15% ДВБ, 5 % ММА; порообразователь – ПБ-3; катализатор – сера) диэтилентриамином (ДЭТА)

показатель	Время аминирования, ч										
	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_{ам.} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$											
COE_{Cl} , мг-экв/г	6,15	6,29	6,58	6,71	6,79	6,82	6,88	6,98	7,01	7,05	7,03
COE_{COOH} , мг-экв/г	–	0,12	0,20	0,28	0,32	0,34	0,38	0,40	0,37	0,40	0,41
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,35
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{кат.} = 1,0\text{ мас.}\%$											
COE_{Cl} , мг-экв/г	5,95	6,23	6,42	6,56	6,67	6,69	6,81	6,93	6,92	6,95	6,95
COE_{COOH} , мг-экв/г	0,1	0,12	0,16	0,27	0,28	0,32	0,34	0,36	0,34	0,36	0,35
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,39
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{кат.} = 0,5\text{ мас.}\%$											
COE_{Cl} , мг-экв/г	5,73	6,01	6,23	6,41	6,49	6,57	6,63	6,68	6,70	6,72	6,71
COE_{COOH} , мг-экв/г	0,12	0,14	0,18	0,21	0,23	0,23	0,24	0,27	0,25	0,24	0,24
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,47
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{кат.} = 0,2\text{ мас.}\%$											
COE_{Cl} , мг-экв/г	5,54	5,73	5,92	5,98	6,02	6,14	6,15	6,27	6,30	6,30	6,32
COE_{COOH} , мг-экв/г	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09	0,11	0,14	0,17	0,20	0,20	0,18
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,63
$T_{ам.} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{кат.} = 0,1\text{ мас.}\%$											
COE_{Cl} , мг-экв/г	3,90	4,73	5,51	5,68	5,80	5,81	5,86	5,93	6,0	6,01	6,05
COE_{COOH} , мг-экв/г	0,1	0,19	0,32	0,27	0,23	0,18	0,16	0,18	0,19	0,18	0,19
$V_{уд.}$, см ³ /г	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,54

О б о з н а ч е н и я: $T_{ам.}$ – температура аминирования, $C_{кат.}$ – содержание катализатора.

до 120 °С, а содержание серы до 0,5% без заметного ухудшения свойств целевого продукта. При этих условиях время проведения реакции целесообразно уменьшить с 10 до 7–8 ч [6–7], так как технические характеристики образцов анионита в этом случае практически не изменяются (табл. 1, 2; рисунок).

Использование при синтезе аминируемых сополимеров порообразователя ПБ-3 (ОАО «ВНИИХТ») вместо изооктана приводит к получению анионитов с более высокими емкостными характеристиками при прочих равных условиях (табл. 1, 2).

Образование карбоксильных групп в ходе реакции нитрильных сополимеров с аминами вызвано побочной реакцией гидролиза нитрильных групп, обусловленной присутствием воды в реакционной массе. Анализ полученных зависимостей показывает, что в большинстве рассмотренных случаев изменение содержания карбоксильных групп в конечном продукте носит экстремальный

характер. Очевидно, в условиях эксперимента при избытке амина после достижения максимального значения содержания карбоксильных групп в анионите увеличивается влияние реакции амидообразования с их участием. Этот процесс положительно сказывается на качественных показателях анионитов за счет некоторого снижения содержания карбоксильных групп и увеличения емкостных характеристик анионита, так как образующийся амид при использовании диэтилентриамин в качестве аминирующего агента обладает функциями полиамина.

Выводы

В результате проведенных исследований изучена динамика изменения емкостных характеристик анионитов в зависимости от условий ведения реакции аминирования сополимеров НАК–ДВБ. Проведена оценка влияния побочной реакции гидролиза на характеристики конечного продукта

реакции. Полученные закономерности позволили определить оптимальные значения концентрации катализатора, температурного и временного режимов аминолитиза.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по Соглашению № 14.579.21.0100 от 19 августа 2015 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка. М., 2014. 512 с.
2. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М., 2013. 413 с.
3. СТО ВТИ 37.002-2005. Челябинск, 2005. 27 с.
4. Рынок ионообменных смол в России 2010–2020 г. Показатели и прогнозы. М., 2015. 93 с.
5. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М., 2014. 160 с.
6. Пат. РФ 2387673 (опубл. 2010). Способ получения пористых слабоосновных анионитов.
7. Пат. РФ 2493915 (опубл. 2013). Способ получения легкорегенерируемого ионита.

Поступила в редакцию 20.12.15

THE STUDIES OF AMINOLYSIS COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE TO DIVINYLBENZENE AND METHYLMETACRYLATE

N.V. Balanovsky^{1*}, A.G. Cherednichenko²

¹*J-S «VNIИТ», Scientific-Research Institute of Chemical Technology, Moscow;*
²*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia;*
**e-mail: n3246185@yandex.ru*

The studies of the reaction aminolysis copolymers nitrile acrylic acid with divinylbenzene and methyl methacrylate in various conditions was studied. The influence of temperature and concentration of catalyst on the properties of the synthesized anion exchangers depending on the time reference of the response of aminolysis. Based on the obtained results of the proposed conditions of synthesis of anion exchangers with high capacity characteristics.

Key words: ion exchange resins, properties of anion exchangers, aminolysis of copolymers.

Сведения об авторах: ¹Балановский Николай Владимирович – начальник лаборатории синтеза ионообменных материалов АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», канд. хим. наук (n3246185@yandex.ru); ²Чердиченко Александр Генрихович – вед. науч. сотр. Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, канд. хим. наук (sorbotek@yandex.ru).