

УДК 541(64+128):547.313.2

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ТОНКОДИСПЕРСНОМ ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ¹

© 2005 г. И. Н. Мешкова*, В. А. Никашина**, Т. М. Ушакова*, В. Г. Гринев*,
Н. Ю. Ковалева*, Л. А. Новокшенова*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 12.10.2004 г.

Принята в печать 07.04.2005 г.

Полимеризацией этилена на поверхности каталитически активированного тонкодисперсного природного цеолита (клиноптилолитсодержащего туфа) впервые синтезированы сверхвысоконаполненные ПЭ-композиции с содержанием цеолита 95–97 мас. %. Тонкое полимерное покрытие, сформированное на частицах цеолита, проницаемо для водных растворов. Капсулирование частиц цеолита полиэтиленом улучшает его фильтрующие свойства. Согласно ионообменным характеристикам (по NH_4^+ и Sr^{2+} катионам), тонкодисперсный природный цеолит после его модифицирования полиэтиленом сохраняет катионообменные свойства и пригоден для осуществления процесса ионного обмена в статических и динамических условиях.

Цеолитсодержащие породы из-за широкой распространенности и уникальных свойств, обусловленных их составом, структурой и пористостью, представляют особый интерес как наполнители полимеров. Тонкодисперсные природные цеолиты используются в резиновых смесях для интенсификации процесса вулканизации [1], при производстве искусственных кож [2], для получения износостойких ПЭ-композиций [3], для наполнения ПВХ, ПС и ПА [4]. Содержание цеолита в этих материалах обычно не превышает 30–40 мас. %.

В настоящей работе предпринята попытка модифицирования полиэтиленом тонкодисперсных фракций природного цеолита (клиноптилолитсодержащего туфа) и использования их в качестве ионообменника, работающего в статических и динамических условиях. Применение клиноптилолитсодержащих туфов как ионообменников хорошо известно [5]. Однако их использование в

виде крупнодисперсного материала осложнено медленной кинетикой ионного обмена в малых порах цеолита.

Методом полимеризационного наполнения [6, 7] нами получены сверхвысоконаполненные ПЭ-композиции с содержанием цеолита 95–97 мас. %, в которых ПЭ выполняет роль полимерного связующего. Активация поверхности цеолита осуществлена ванадиевыми катализаторами, которые ранее уже применяли для полимеризационного наполнения ПЭ другими наполнителями, а также цирконоценовыми катализаторами. Исследованы фильтрующие и ионообменные свойства тонкодисперсного природного цеолита, модифицированного ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза сверхвысоконаполненных ПЭ-композиций использовали тонкую фракцию цеолита Шивыртуйского месторождения России следующего состава (мас. %): клиноптилолит – 66.5, кварц – 3, монтмориллонит – 15.5, остальное – слюда, полевошпат, сульфиды и карбонаты. Химический состав цеолита (мас. %): SiO_2 – 62.23,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН по программе фундаментальных исследований № 8.

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

Al_2O_3 – 14.01, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – 1.60, TiO_2 – 0.40, MnO – 0.030, CaO – 2.43, Na_2O – 0.77, K_2O – 2.41, P_2O_5 – 0.14, Cr_2O_3 – 0.008. Содержание цеолитовой воды 14.2 мас. %. Гранулометрический состав цеолита (мас. %): частиц размером от 0 до 5 мкм – 15, от 5 до 20 мкм – 25, от 20 до 40 мкм – 15 и от 40 до 60 мкм – 45. Компоненты катализатора, использованные для активации цеолита: VOCl_3 , перегнанный в вакууме (0.5 мм рт.ст.) при 18.5°C; Cr_2ZrCl_2 (Aldrich); $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, который содержал 12.5 мас. % Al и 83.4 мас. % *i*-Bu; AlMe_3 с 37.2 мас. % Al и 60.6 мас. % Me.

Каталитическую активацию цеолита и полимеризацию этилена “полимеризационной степени чистоты” осуществляли в среде *n*-гептана и толуола. Условия подготовки цеолита для каталитической активации и полимеризации этилена варьировали в зависимости от вида катализатора, иммобилизованного на поверхности цеолита.

Термогравиметрический анализ исходного цеолита и синтезированных композиций цеолит–ПЭ проводили на дериватографе Q-1500D. Молекулярную массу ПЭ измеряли методом ГПХ (“Water’s 150C”) в *o*-дихлорбензоле при 140°C после удаления из композиции цеолита путем ее обработки HF.

При исследовании катионообменных свойств сорбентов по NH_4^+ иону определяли полную катионообменную емкость исходного и модифицированного ПЭ цеолита. С этой целью образцы композиции цеолит–ПЭ и исходного цеолита переводили в NH_4^+ -форму обработкой 1 N раствором $\text{NH}_4^+ \text{Cl}$ [8], затем методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии устанавливали их химический состав. Полную катионообменную емкость сорбентов рассчитывали как разницу содержания ионов Na, K, Ca и Mg в необработанных и обработанных раствором $\text{NH}_4^+ \text{Cl}$ образцах.

Равновесные и кинетические характеристики композиций цеолит–ПЭ определяли “методом динамических выходных кривых” [8] по иону Sr^{2+} . Кроме того, в статических условиях получали равновесные характеристики сорбентов по Sr^{2+} (изотермы сорбции, коэффициенты распределения), изменяя соотношение объема исследуемого

раствора и навески сорбента. Исследуемый раствор по составу моделировал природную питьевую воду и содержал 15–16 мг/л Sr^{2+} , 60 мг/л Ca^{2+} , pH раствора равен семи. Концентрацию Sr^{2+} в растворе измеряли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каталитической активации природного цеолита и синтеза композиций цеолит–ПЭ были использованы катализатор на основе поверхностных соединений ванадия, полученных путем взаимодействия VOCl_3 с OH-группами цеолита, и с $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ [9], закрепленные ванадийалюмоксановый [10] и цирконийалюмоксановый катализаторы. При формировании первого катализатора перед нанесением VOCl_3 проводили термическую обработку цеолита прогреванием при 150°C в вакууме. Содержание закрепленного ванадия в катализаторе варьировали от 0.3 до 1 мас. %, оптимальное мольное отношение $\text{Al-}i\text{-Bu}_3 : \text{V} = 10 : 1$. При активации цеолита ванадий- и цирконийалюмоксановыми каталитическими комплексами цеолитовую воду удаляли химической дегидратацией с помощью алюминийалкилов $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ и AlMe_3 . Количество закрепленного переходного металла составляло 0.1–1% V от массы цеолита и 0.007–0.02 мас. % Zr; мольное отношение Al : V в зависимости от содержания в цеолите нанесенного ванадия меняли от 30 : 1 до 100 : 1, а мольное отношение Al : Zr варьировали от 400 : 1 до 4000 : 1. Полимеризацию этилена на поверхности каталитически активированного цеолита осуществляли при давлении этилена 0.2–5 атм и температуре 35–50°C.

При изучении полимеризации этилена с ванадиевыми и цирконоценовыми катализаторами, иммобилизованными на поверхности природного цеолита, получены зависимости скорости полимеризации от количества закрепленного ванадия и циркония, концентрации алюминийорганического сокатализатора, температуры полимеризации и давления мономера. Из кинетических данных определены оптимальные условия синтеза сверхвысоконаполненных композиций цеолит–ПЭ. Показано, что замена ванадиевых систем на цирконоценовый катализатор позволяет снизить концентрацию переходного металла в процессе

Таблица 1. Активность катализаторов полимеризации этилена, использованных для получения композиций цеолит-ПЭ

Катализатор	[Mt], мас. % от цеолита	Мольное отношение, Al : Mt	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	p , атм	Активность, кг ПЭ/моль Mt атм ч
Цеолит/ $\text{VOCl}_3 + \text{Al-}i\text{-Bu}_3$	1	6.5	50	4.8	2
Цеолит/ $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{VOCl}_3$	0.08	35	50	0.2	90
Цеолит/ $\text{AlMe}_3 + \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	0.02	1090	35	0.5	450

полимеризации этилена более, чем в 10 раз (оптимальное содержание циркония на поверхности цеолита 0.01 мас. %, мольное отношение Al : Zr = 1000 вместо 0.5 мас. % ванадия и Al : V = 10).

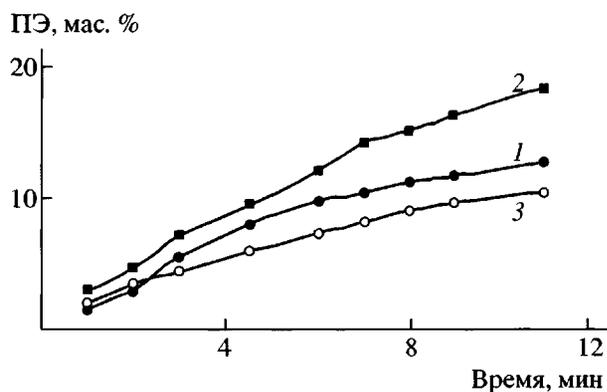
Сравнительные данные по активности исследованных нанесенных ванадиевых и циркониевого катализаторов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Установлено, что при оптимальных расходах компонентов катализаторов, давлении этилена 0.5–1 атм и температуре 35–50°C синтез композиций цеолит-ПЭ с содержанием цеолита 97–95 мас. % занимает 2–5 мин.

Образцы сверхвысоконаполненных композиций цеолит-ПЭ, полученные полимеризацией этилена с нанесенными ванадиевыми катализато-

рами, содержали ПЭ с $M = 1.2 \times 10^6$; при использовании цирконоценового катализатора ММ полиэтиленового связующего была 2.7×10^5 .

Тонкое ПЭ-покрытие на частицах цеолита проницаемо для водных растворов. Пробы исходного цеолита и композиции цеолит-ПЭ с 5 мас. % ПЭ нагревали в вакууме до 130°C (ниже температуры плавления ПЭ). Количество воды, выделявшееся при прогревании образцов цеолита и композиции цеолит-ПЭ, составляло 6.2 и 5.12 ммоль $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ соответственно. Согласно изотермам обратимой адсорбции H_2O на композиции цеолит-ПЭ и цеолите (рис. 2, кривые 1 и 2) при отношении упругости паров H_2O $p/p_s = 1$, количество воды α , поглощенное образцами цеолита и композиции цеолит-ПЭ, было практически одинаковым.

Капсулирование частиц тонкодисперсного цеолита полимером значительно улучшает его

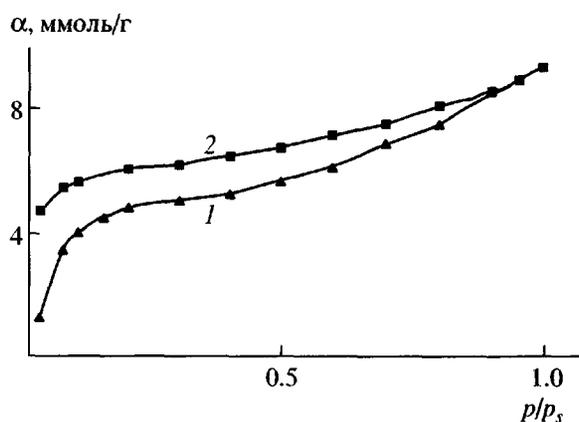
**Рис. 1.** Выход ПЭ во времени при синтезе композиций цеолит-ПЭ.

1 – цеолит/ $\text{VOCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$; [V] = 1 мас. %, мольное отношение Al : V = 6.5;

2 – цеолит/ $\text{Al-}i\text{-Bu}_3 + \text{VOCl}_3$; [V] = 0.08 мас. %, мольное отношение Al : V = 35;

3 – цеолит/ $\text{AlMe}_3 + \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$; [Zr] = 0.02 мас. %, мольное отношение Al : Zr = 1090.

$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.5$ (1, 3) и 1.2 атм (2). $T_{\text{пол}} = 50$ (1, 2) и 35°C (3).

**Рис. 2.** Изотермы адсорбции паров H_2O на композиции цеолит-ПЭ (1) и цеолите (2) при 22°C. Температура предварительного прогревания цеолита и цеолита, содержащего 5 мас. % ПЭ, в вакууме 130°C.

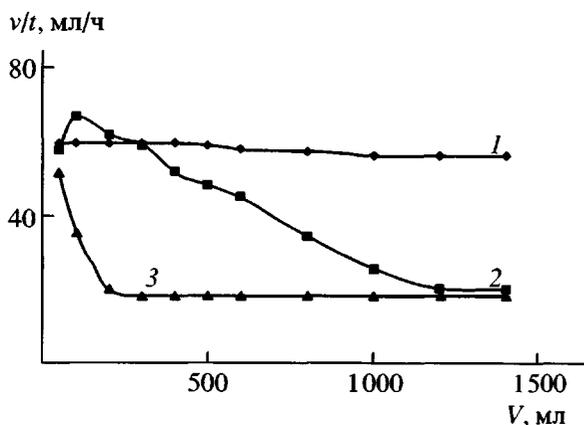


Рис. 3. Скорость потока H_2O через порошок (1) и таблетки (2, 3) композиций цеолит-ПЭ в зависимости от пропущенного объема H_2O . Содержание ПЭ в композиции 4 (1), 3 (2) и 5 мас. % (3). Высота колонки и таблеток 90 (1), 2 (2) и 6 мм (3).

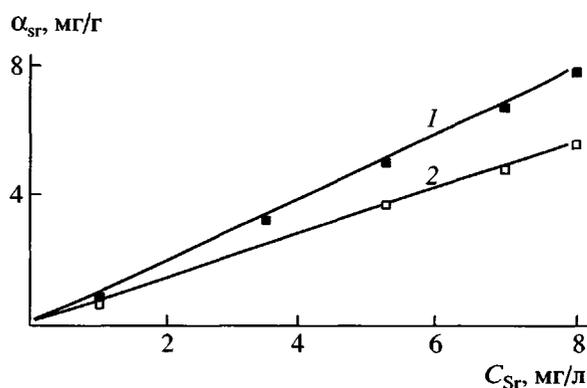


Рис. 4. Изотермы сорбции Sr^{2+} из модельного раствора поверхностной питьевой воды при $22^\circ C$ на цеолите (1) и на композиции цеолит-ПЭ (2). Время контакта сорбентов с раствором 30 дней. Содержание ПЭ в композиции 4 мас. %.

фильтрующие свойства. Исследование фильтрующей способности исходного и модифицированного полиэтиленом цеолита проводили в сравнимых условиях на порошкообразных образцах и таблетках, полученных термопрессованием. При пропускании водного раствора через немодифицированный ПЭ порошкообразный цеолит фильтрат на выходе из колонки из-за присутствия в нем твердых частиц был мутный. Начальная скорость фильтрации раствора через исходный цеолит в исследованных условиях (при высоте колонки 90 мм, диаметре 12 мм и столбе жидкости над сорбентом 1000 мм) составляла 9 мл/ч. В результате сильного уплотнения немодифицированного сорбента скорость фильтрации раствора быстро снижалась по мере увеличения количества пропу-

щенной жидкости, а затем фильтрация раствора полностью прекращалась. Цеолит, капсулированный ПЭ, сохранял фильтрующие свойства независимо от объема пропущенного раствора (рис. 3, прямая 1), скорость фильтрации была 60 мл/ч. Из порошкообразного цеолита прессованием при давлении 10 МПа были получены относительно прочные таблетки площадью 430 мм^2 и толщиной 2–6 мм. Прессованные образцы тонкодисперсного цеолита оказались непригодными для фильтрования через них водных растворов (цеолит размывается водой, таблетка из немодифицированного цеолита разрушается). Порошкообразные сверхвысоконаполненные композиции цеолит-ПЭ перерабатываются термопрессованием с получением изделий заданной формы и размера. Они, как и композиция порошкообразная цеолит-ПЭ, могут быть использованы в качестве фильтрующего материала. Среди испытанных прессованных образцов модифицированного цеолита наилучшей фильтрующей способностью обладали таблетки толщиной 2–6 мм с содержанием 3 мас. % ПЭ (рис. 3, кривая 2). Их получали при $20^\circ C$ и давлении 2.5 МПа.

Таблица 2. Полная катионообменная емкость по NH_4^+ цеолита и композиций цеолит-ПЭ в статических условиях

Материал	Содержание ПЭ в композиции, мас. %	Катионообменная емкость по NH_4^+ , мг-экв NH_4^+ /г цеолита
Цеолит*	0	1.37
Цеолит-ПЭ	3	1.32
	5	1.22

* Средний диаметр частиц цеолита 55 мкм.

Композиции на основе тонкодисперсных фракций цеолита и ПЭ использованы в качестве ионообменных фильтров, работающих как в статических, так и в динамических условиях. Предварительно была определена полная катионообменная емкость цеолита и композиции цеолит-ПЭ по иону NH_4^+ . Результаты, представленные в

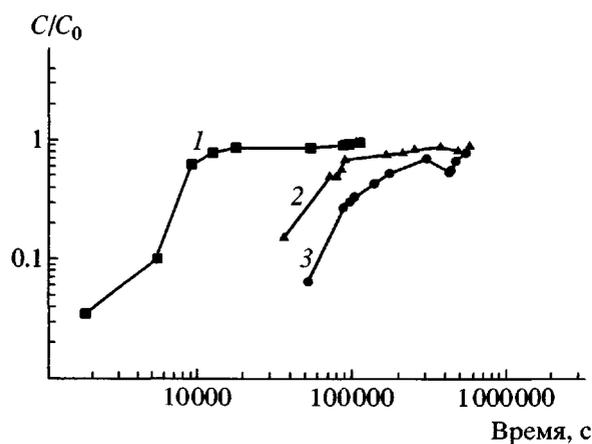


Рис. 5. Динамические выходные кривые Sr^{2+} из модельного раствора поверхностной питьевой воды через порошкообразную композицию цеолит-ПЭ. Масса сорбента 4,2 (1) и 3,3 г (2, 3); скорость потока 60 (1), 20 (2) и 13 мл/ч (3); высота колонки 90 (1) и 70 мм (2, 3); диаметр колонки 12 мм.

табл. 2, указывают на то, что полная катионообменная емкость тонкодисперсного природного цеолита после его модифицирования ПЭ практически не меняется по сравнению с полной катионообменной емкостью исходного цеолита.

Из модельного раствора маломинерализованной поверхностной питьевой воды в статических условиях получены характеристики сорбции Sr^{2+} (коэффициенты распределения на исходный цеолит и композицию цеолит-ПЭ). Согласно изотермам сорбции Sr^{2+} , представленным на рис. 4, коэффициенты распределения Sr^{2+} на исходном цеолите равны 1000, а на цеолите, модифицированном ПЭ, в зависимости от продолжительности контакта сорбента с водным раствором составляют 200 (30 дней контакта) и 700 (150 дней). Можно предположить, что наблюдаемое снижение коэффициента распределения Sr^{2+} на композиции цеолит-ПЭ обусловлено кинетическими причинами, связанными с особенностями химии стронция, его пониженной проницаемостью через ПЭ-покрытие частиц цеолита. В случае ионов аммония подобный эффект не замечен.

Процесс ионного обмена на тонкодисперсном цеолите, модифицированном ПЭ, происходит и в динамических условиях. На рис. 5 приведены динамические выходные кривые сорбции Sr^{2+} при фильтрации модельного раствора поверхностной питьевой воды через порошкообразный модифи-

цированный ПЭ цеолит. С использованием полученной серии динамических выходных кривых по ранее разработанным методикам [8] было установлено, что сорбция стронция на композиции цеолит-ПЭ протекает в две стадии. Начальный этап сорбции Sr^{2+} характеризуется коэффициентом диффузии $3.6 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, завершающий этап – $1 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Это означает, что в динамических условиях процесс ионного обмена на тонкодисперсном цеолите, модифицированном ПЭ, осуществляется как на поверхности, так и во внутренних порах.

Полученные равновесные и кинетические характеристики ионного обмена позволяют осуществить математическое моделирование процесса сорбции катионов на композиции цеолит-ПЭ и оценить возможность ее использования в качестве геохимического барьера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блох Г.А., Рапчинская С.Е. Цеолиты в резиновой промышленности. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1970.
2. Брауде П.И., Индучный И.Г. // Тез. докл. Республиканского совещ. "Природные цеолиты России". Новосибирск, 1992. Сб. 1. С. 33.
3. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гурули Н.Т., Ковалева Н.Ю., Гринев В.Г., Новокионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1092.
4. Наджарян А.К., Злобина В.А., Лось Л.Б., Караханян С.С., Товмасын Р.Б., Григорян К.Г. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 69.
5. Матер. Всесоюз. совещ. "Использование природных цеолитов в народном хозяйстве". Новосибирск, 1991.
6. Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокионова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Аюкян Л.А., Брикенштейн Х.-М.А. А.с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 3. С. 129.
7. Новокионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
8. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G., Argin M.A. // Natural Zeolites-93 / Ed. by

- Ming D.W., Mumpton F.A. New York: Brockport, 1995. P. 289.
9. Gultzeva N.M., Ushakova T.M., Krashennnikov V.G., Meshkova I.N., Dyachkovskii F.S. // *Polimery*. 1989. V. 34. № 6–7. P. 247.
10. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Дубникова ИЛ., Казаков Ю.М., Шаикова Е.А., Руднева Н.М., Портная Н.Х., Корниенко Г.Н., Сергеев В.И., Петросян А.И., Махинько А.И., Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 28. № 3. С. 649.

Catalytic Polymerization of Ethylene with a Highly Dispersed Natural Zeolite: Preparation of Ion-Exchange Sorbents

I. N. Meshkova, V. A. Nikashina**, T. M. Ushakova*, V. G. Grinev*,
N. Yu. Kovaleva*, and L. A. Novokshonova*

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Superhighly filled PE-based composites containing 95–97 wt % zeolite were first prepared by polymerizing ethylene on the surface of a catalytically activated highly dispersed natural zeolite (clinoptilolite-containing tuff). A thin polymer coating formed on zeolite particles was shown to be permeable to aqueous solutions. The encapsulation of zeolite particles by polyethylene improves its filtration behavior. In terms of ion-exchange characteristics (with respect to NH_4^+ and Sr^{2+} cations), the highly dispersed natural zeolite being modified by polyethylene preserves cation-exchange properties and appears to be suitable for implementing the ion-exchange process under static and dynamic conditions.