

УДК 541. 64: 678. 745. 547. 235

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОЛОКНА НИТРОН С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ДИХЛОРЕТАНОМ

Д.А.Гафурова, Д.Н.Шахидова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент

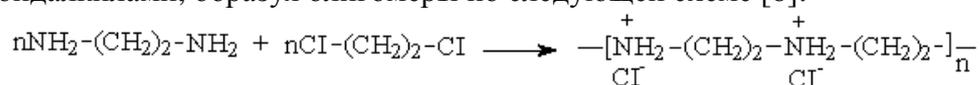
Данное сообщение посвящено получению анионообменных волокон химической модификацией промышленного полиакрилонитрильного волокна «нитрон». Модификацию волокна осуществляли взаимодействием нитрильных групп полимера с этилендиамином (ЭДА) в присутствии дихлорэтана (ДХЭ). Обработкой нитрона ЭДА и ДХЭ получены ионообменные волокна, содержащие как слабоосновные, так сильноосновные функциональные группы. В этом случае модифицирующие агенты одновременно выполняют функцию сшивающего агента и модификатора нитрильных групп. Изучение ионообменных свойств полученных волокон показало, что волокна, эффективно сорбируют бихромат ионы.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, химическая модификация, этилендиамин, дихлорэтан, анионообменные материалы, кинетика реакции.

Известно, что анионообменные волокнистые материалы на основе нитрона широко используются в гидрометаллургии, при очистке и анализе промышленных сточных вод от токсических ионов металлов [1; 2], обеззараживания питьевой воды из природных источников [3], а также для создания бактерицидных материалов для медицины [4]. Эти материалы получают модификацией нитрона азотсодержащими основаниями, такими как гидразин, гидроксиламин, гексаметилендиамин [5–7]. В данной работе приведены исследования по модификации нитрона ЭДА в присутствии ДХЭ и изучении физико-химических свойств полученного анионообменного материала.

Модификацию ПАН-волокон с ЭДА проводили при температуре 273 К и при модуле ванны 20. СОЕ полученных волокон при продолжительности реакции 3 ч составила 1.6 мг-экв/г.

Как известно, диамины, в том числе ЭДА, взаимодействуют с дигаллоидальными, образуя олигомеры по следующей схеме [8]:



Исходя из этого, мы исследовали возможность получения на основе нитрона ионообменных сорбентов, содержащих в боковых цепочках звенья из полиэтиленполиаминовых групп. Для этого

нитроновое волокно сначала обработали ЭДА в течение 0.5 – 2.0 часа при температуре 373 К. Затем в реакционную смесь добавляли ДХЭ. После этого реакцию продолжали от 1 до 5 часов. Модификацию проводили при температурах 358–383 К. Эффективность реакции модификации характеризовали определением степени превращения модифицированных волокон, полученных при различных температурах. Результаты зависимости степени превращения волокон от условий проведения реакции приведены на рис. 1. Следует отметить, что в отсутствие ДХЭ в реакционной среде степень превращения волокна после модификации с этилендиамином не превышает 16%.

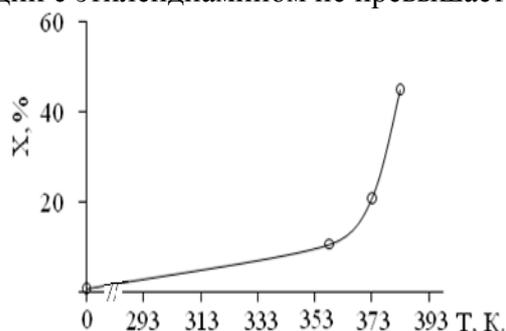
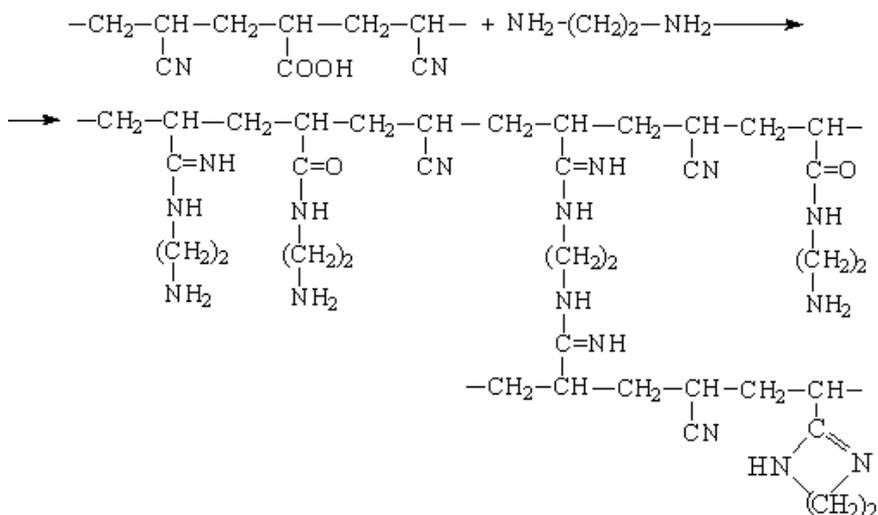


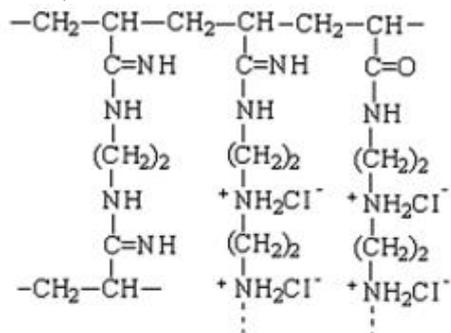
Рис. 1. Влияние температуры на степень превращения модифицированного ЭДА волокна нитрон в присутствии ДХЭ. Продолжительности реакции 2.5 час

Как видно из рис. 1, с повышением температуры реакции значение степени превращения модифицированных волокон увеличивается и степень превращения, имеющая значение в отсутствие ДХЭ 16%, в присутствии ДХЭ достигает почти 50%, что свидетельствует о присоединении полиэтиленполиаминовых цепочек к волокну.

Схему получения сорбента можно иллюстрировать следующим образом (при этом возможно также протекание реакции сшивания полиакрилонитрильных звеньев протеканием межмолекулярных реакции):



Взаимодействие модифицированных ПАН звеньев с ЭДА и ДХЭ приводит к наращиванию полиэтиленполиаминовых цепочек путем протекания квартернизации:



Из схемы видно, что в молекуле ионита атомы азота находятся в гидрохлоридной форме, поэтому для определения СОЕ сорбента по НСІ иониты переводили в основную форму раствором NaOH. Наличие ионов хлора определяли в промывных водах раствором AgNO₃, что доказывало присутствие подвижных атомов хлора в молекуле сорбента. Влияние продолжительности реакции на степень превращение полученных волокон изучали при температуре реакции 383 К и при модуле ванны 40. Результаты этих исследований приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

Влияние продолжительности реакции на модификации волокна нитрон ЭДА в присутствии ДХЭ

Масса волокна до реакции, г.	Продолжительность реакции, мин.	Привес, %	СОЕ, мг-экв/г	X, %
1,3438	378	-	3,0	29
1,0452	423	18	4,6	45
1,0557	573	47	6,0	55

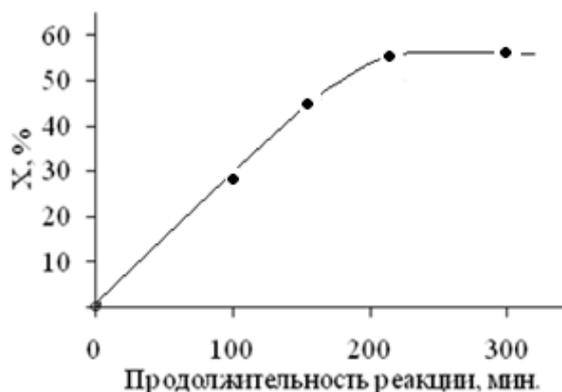


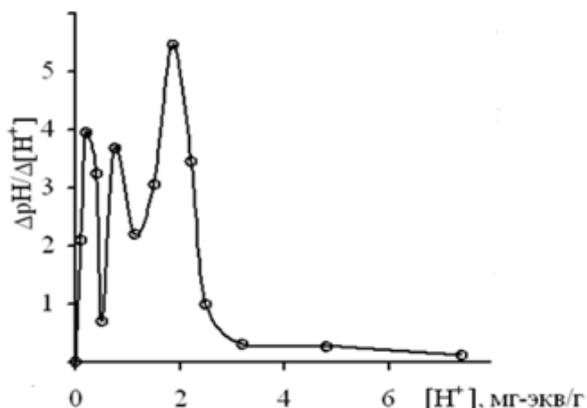
Рис. 2. Влияние продолжительности реакции модификации волокна нитрон ЭДА в присутствии ДХЭ на степень превращения $T=373\text{ K}$, $[ЭДА]=50\%$, $[ДХЭ]=5\%$, модуль ванны 20

Как видно, из рис. 2 и табл. 1 с увеличением продолжительности реакции степень превращения модифицированных волокон сначала резко повышается, достигая 45%, а затем замедляется, происходит повышение привеса, свидетельствующее о росте полиэтиленполиаминных цепочек.

Для характеристики химического строения полученных полимеров были сняты ИК-спектры и проведено потенциметрическое титрование функциональных групп. При 2244 см^{-1} уменьшается интенсивность полосы поглощения, свидетельствующая о расходовании нитрильных групп полимера. Появление новых полос поглощения при 1565 см^{-1} и $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании $>N-H$ и $-NH_2$ групп в полимере, появление окрашивания и полосы поглощения при 1656 см^{-1} свидетельствуют о наличии азометиновых групп ($>C=NH$) в полимере. В отличие от ИК-спектров продуктов модификации других аминов наблюдается появление новой полосы поглощения в области 1450 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям групп $-CH_2-N^+$ [9; 10].

На рис. 3 приведены дифференциальные кривые потенциметрического титрования модифицированного волокна нитрон ЭДА в присутствии ДХЭ.

Из представленных данных видно, что кривая титрования имеет резкий скачок при $[H^+]=1.8$ мг-экв/г. Наблюдаются также два небольших скачка при $[H^+]=0.25$ и 0.7 мг-экв/г. Эти данные свидетельствуют о наличии функциональных групп различной основности.

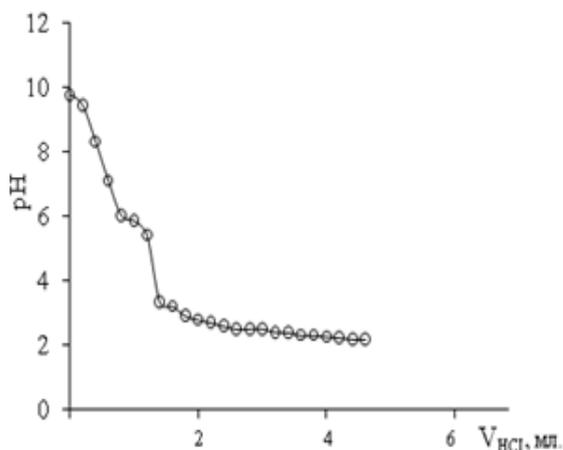


Р и с . 3. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированного ЭДА ПАН- волокна нитрон в присутствии ДХЭ

Для подтверждения наличия сильноосновных групп у модифицированного волокна, последние выдерживались в 0.1 н водном растворе $NaCl$ и образовавшиеся ионы OH^- титровали 0.1 н раствором HCl .

На рис. 4 приведены результаты потенциометрического титрования раствора $NaCl$ после контакта с сорбентом в течение 24 часов. Видно, что в ионите присутствуют сильноосновные группы, которые взаимодействуют с $NaCl$ и тем самым приводят к резкому возрастанию pH среды.

Как видно из табл. 2 и рис. 5, при повторном использовании отработанных растворов при температуре 373 К реакция модификации протекает и при продолжительности реакции до 4 часов степень превращения полученных модифицированных волокон достигает 44% ($COE=4.5$ мг-экв/г). Полученные модифицированные волокна не растворяются в ДМФ и диметилацетамиде, т.е. в растворителях, растворяющих исходное волокно. Модифицированное волокно набухает в ДМФ, диметилацетамиде и в водных растворах кислот и оснований, что свидетельствует об образовании ионогенных групп и протекании сшивания в макромолекулах волокна в результате модификации с ЭДА в присутствии ДХЭ.



Р и с . 4. Потенциометрическое титрование 0.1н раствора NaCl после контакта с сорбентом в течение 24 часов

Т а б л и ц а 2

Влияние продолжительности реакции на СОЕ модифицированного волокна при обработке олигомерами полиэтиленамина (Т=373К)

Масса волокна до реакции, г.	Продолжительность реакции, мин.	Привес, %	СОЕ, мг-эquiv/г
1.0856	60	-	1.3
0.9850	120	-	1.9
1.3611	180	-	2.6
1.0098	240	76	4.7
1.3556	300	5	3.8



Р и с . 5. Влияние продолжительности реакции на степень превращения модифицированного волокна нитрон при обработке его полиэтиленполиамином. Температура реакции 373 К

Как уже отмечено выше, ионообменные материалы используются для концентрирования тяжелых металлов из технологических растворов, очистки сточных вод от токсичных ионов металлов и др. [2 – 4].

Изучение кинетики и термодинамики процесса сорбции выше упомянутых веществ позволяет выявить селективность и сорбционную способность ионообменных материалов по отношению к данным соединениям. Одним из таких соединений являются ионы хрома (VI). Эти ионы высокой окислительной способностью, и поэтому подбор сорбента для них весьма затруднен. Вследствии этого для решения данной проблемы используются в основном сорбенты с сильноосновными группами.

С целью рекомендации полученного анионита для очистки сточных вод от ионов хрома была изучена динамическая сорбция ионов хрома из отработанных технологических растворов. При этом динамическая обменная емкость (ДОЕ) по бихромат-ионам достигала 213 мг/г при pH раствора 4.5. Исследования показывают, что сорбент по своим сорбционным свойствам превосходит известные иониты. Например, аниониты Amberlite IRA96 и Dowex 18 имеют ДОЕ 100 и 117 мг/г соответственно, а извлечение достигает 93% при pH=3, тогда как полученный сорбент на основе нитрона извлекает ионы бихромата из растворов практически на 100%.

Регенерацию сорбента осуществляли 5% раствором КОН. Установлено, что сорбент проявляет высокую химическую стойкость и его можно использовать многократно. Как видно из данных табл. 3, при проведении десятикратного процесса сорбции-десорбции ДОЕ сорбентов изменялась в пределах 20–30%.

Таким образом, результаты проведенных исследований по изучению ДОЕ сорбентов из технологических растворов показывают, что процесс сорбции протекает без диффузионных задержек и емкость сорбентов по иону Cr(VI) достигает 75мг/г. Разработанный сорбент может быть рекомендован в процессах очистки сточных вод гальванических цехов хромирования от ионов Cr(VI) и концентрирования технологических растворов.

Таблица 3.
Влияние цикла регенерации на ДОЕ сорбента по иону $Cr_2O_7^{2-}$ и по атому хрома

ДОЕ, мг/г	До регенерации	После регенерации 5% водным раствором КОН									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
по $Cr_2O_7^{2-}$	231	190	100	95	90	88	83	78	71	57	55
по Cr	75	57	35	33	32	31	29	28	28	24	23

Полученные результаты открывают возможность химического модифицирования полиакрилонитрильных волокон более доступными,

промышленными реагентами как этилендиамин и дихлорэтан с целью создания сильноосновных анионообменных сорбирующих материалов.

Список литературы

1. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. // Russian Journal of General chemistry. 2011. V. 81. № 4. P. 739–742.
2. Gafurova D.A., Khakimzhanov B.Sh., Mukhamediev M.G., Musaev U.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75. Issue 1. P. 71–74.
3. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. // Экологическая химия. 2013. Т. 22. № 2. С. 67–73.
4. Икрамова М.Э., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Журн. «Пластические массы». 2000. № 12. С. 17–19.
5. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. // Журн. «Пластические массы». 2013. № 9. С. 47–49.
6. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. // Узбекский химический журнал. 2014. № 1. С. 27–33.
7. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. / Патент № IAP 02518 (Узбекистан). Оpubл. 21.10.2004.
8. Ёдгаров Н.Н., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А., Яриев О.М. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. Вып. 1. С. 190 – 192.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир.1995.
10. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под. ред. Э.Ф.Олейника. М.: Химия. 1976. 471 с.

KINETICS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS FIBER NITRON WITH ETHYLENE DIAMINE AND DICHLOROETHANE

D.A. Gafurova, D.N. Shahidova

National university of Uzbekistan after name Mirzo Ulugbek, Tashkent

Given work is devoted to obtain of anion-exchange materials by chemical modification of industrial polyacrylonitrile fibre «nitron». The modification of the fibre was realized by interaction of the nitrile groups of the polymer with ethylenediamine (EDA) in the presence of ethylene dichloride (EDC). The ion-exchange fibrous materials, containing as weak- and so strong-basic functional groups were obtained by treatment of nitron with EDA and EDC. In these cases the diamine simultaneously execute the function of crosslinking agent and modifier of nitrile groups. The study of ion-exchange characteristics of the obtained fibres shown that fibres effectively sorbited dichromatic ions.

Keywords: *polyacrylonitrile fibers, modification, ethylenediamine, ethylene dichloride, anion changing materials, kinetics of reaction.*

Об авторах:

ГАФУРОВА Дилфуза Анваровна – кандидат химических наук, заведующая кафедрой химии полимеров химического факультета, Национального университета Узбекистана, e-mail: d_gafurova@mail.ru

ШАХИДОВА Дилбар Нематовна – преподаватель кафедры химии полимеров химического факультета, Национального университета Узбекистана, e-mail: dshaxidova@gmail.com