

СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:678.745.547.235

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКОНА НИТРОН ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Д.А. Гафурова, Д.Н. Шахидова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент

Модификацией полиакрилонитрильного волокна «Нитрон» гидроксиламином получены анионообменные волокнистые материалы. Потенциометрическим титрованием и измерением ИК-спектров показано, что полученный полимер содержит в своём составе как амидоксимные, так и гидроксамовые группы. Изучено влияние различных факторов на процесс модификации и найдены условия получения ионитов с высокой обменной ёмкостью и хемостойкостью. Для придания хемостойкости волокнам процесс модификации осуществляли в присутствии сшивающего агента гидразина. Установлено, что кинетика реакции описывается закономерностями, наблюдаемыми для гетерофазных процессов и имеет первый порядок по концентрации гидроксиламина.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, гидроксиламин, химическая модификация, анионообменные материалы, сшивка, гидразин, кинетика реакции, амидоксимные группы.

Широкое использование сорбционных методов в гидрометаллургии для концентрирования ионов металлов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться ионы тяжелых металлов, связано с созданием большого ассортимента ионообменных и комплексообразующих полимеров и полимерных материалов. Для решения этой проблемы в большинстве стран мира имеется достаточный арсенал ионообменных смол и волокнистых материалов, обладающих высокой удельной поверхностью.

Промышленными методами получения таких ионитов, как известно, являются поликонденсация, полимеризация и сополимеризация функциональных мономеров. Поскольку по мере протекания процесса поликонденсации функциональные группы мономеров претерпевают изменения, часто наблюдается неидентичность составов исходных мономеров и звеньев полученного полимера. Развитие полимеризационного метода, являющегося более перспективным среди известных, ограничивается дефицитностью виниловых мономеров с ионогенными группами. Поэтому более широкое применение для получения волокнистых ионитовых материалов находят методы полимераналогичных превращений готовых полимерных структур [1 – 4]. Данная реакция также за-

труднена в силу влияния диффузионных процессов на течение реакции химического превращения, а также многостадийности и трудоемкости технологических процессов. Однако ионообменные волокна и ткани обеспечивают высокую эффективность сорбции и их функциональные группы более доступны к различным химическим превращениям. Использование волокнистых материалов более целесообразно в тех процессах, где концентрация сорбируемого вещества невелика, как например, для извлечения особо токсичных или особо ценных веществ, где требуется высокая скорость ионного обмена [5; 6]. Благодаря высокой удельной поверхности волокон значительно сокращается длительность сорбционных процессов и более полно улавливаются различные вещества. К сожалению, арсенал анионообменных волокнистых материалов весьма ограничен. Следовательно, синтез новых анионообменных волокнистых материалов на основе промышленных полимеров (например, полиакрилонитрила), изучение физико-химических особенностей их химического превращения и сорбционных свойств является актуальной задачей.

В силу специфических особенностей нитрильных групп полиакрилонитрила, способных взаимодействовать с различными модифицирующими реагентами, получены многочисленные анионо- и катионогенные ионообменные полимеры [7]. При этом установлено, что при действии на полиакрилонитрильные волокна гидроксиламина (ГА) образуются полиакриламидооксимные или полимерные гидроксамовые кислотные звенья [7 – 13].



Обработке гидроксиламином подвергали различные ПАН-волокна. Однако этот процесс мало изучен. Особенно следует подчеркнуть, что полученные данным методом анионообменные волокна невозможно многократно использовать из-за отсутствия трехмерной структуры.

Наиболее подробно исследовали модификацию ПАН - волокна марки «Булан» (сополимер акрилонитрила, метилметакрилата и винилсульфоната натрия, в соотношении 93:6:1) [11]. Полученные сорбенты на основе «булана» и гидроксиламина имели СОВ по SO_4^{2-} = 4.1 мг-экв/г.

Были предприняты попытки получения сорбирующих материалов на основе и других сополимеров акрилонитрила (например, с полиакриловой кислотой [10] и путем прививки акрилонитрила к целлюлозе с последующей модификацией привитых сополимеров или продуктов цианэтилирования целлюлозы с ГА при различных условиях

[12; 13]). При обработке привитых полимеров целлюлозы с АН и продуктов цианэтилирования гидроксиламином образуются амидооксимные группы, которые частично превращаются и в гидроксамовую кислоту. Однако отдельное определение амидооксимных и гидроксамовых групп представляет трудную задачу. В данной работе представлены результаты исследований по модификации полиакрилонитрильного волокна «Нитрон» гидроксиламином и изучению физико-химических свойств полученных анионообменных материалов.

Ввиду того что в процессе модификации может идти разрушение структуры волокон и растворение полимера, процесс вели в присутствии сшивающего агента. В качестве сшивающего агента в реакционную смесь добавляли гидразингидрохлорид, при этом в структуре полимера образовывалась трёхмерная сетка и возрастала его хемостойкость.

Перед модификацией исходное волокно «Нитрон» активировали 1н раствором едкого натра при температуре 363 К (волокно нитрон-Г). Гидроксиламин в виде основания получали нейтрализацией сернокислой соли гидроксиламина раствором NaOH. При этом рН реакционного раствора составляла 8–8.5 и не изменялась в течении 1–2 часов. Критерием оценки степени модифицирования ПАН-волокон служила СОЕ по 0.1н HCl.

Для определения наиболее приемлемой температуры химической модификации волокна с гидроксиламином кинетические кривые модифицирования изучали в пределах температуры от 333 до 373 К. Поскольку количественное определение вновь образованных функциональных групп требует особых условий для характеристики степени превращения циангрупп в ионообменные функциональные группы, нами использован метод определения СОЕ. Результаты изучения влияния температуры на СОЕ модифицированных волокон в присутствии сшивающего агента гидразина приведены на рис.1.

Как видно из представленных на рис.1 результатов, с повышением температуры процесса и продолжительности реакции значение СОЕ полученных волокон увеличивается. В случае проведения реакции при температуре выше 363 К наблюдается снижение СОЕ. При температуре ниже 333 К реакция практически не идет, при всех изученных температурах значение СОЕ стремится к запределиванию. Самое интересное заключается в том, что продукты реакции, полученные в течение менее 30 мин представляют собой набухающие гелеобразные структуры. Дальнейшее нагревание приводит к образованию прочных волокон. По-видимому, в первые 30 мин образуются только продукты гидроксиламидирования, затем протекает

дополнительная реакция гидразидирования и прочность волокон возрастает.

Таким образом, наиболее подходящей температурой для проведения реакции является 363 К (рис.1). Аналогичные результаты были получены при изучении взаимодействия ГА с ПАН-волокном «Булан» [11] (сополимер акрилонитрила, винилсульфонат натрия и метилметакрилата). При этом снижение анионообменной ёмкости при температуре выше 363К авторы объяснили гидролизом образующихся амидоксимных групп. Расчеты показывают, что при 100% превращении -CN групп в амидоксимные, имели бы массовую ёмкость равную 11.62 мг-экв/г. Следовательно, в условиях реакции, представленных на рис.1, при температуре 363К она «запределивается» примерно при степени превращения 48–50%. Но при этом следует учесть, что теоретическая массовая ёмкость хемосорбционных волокон обычно несколько отличается от экспериментально найденных значений, поскольку трудно учесть содержание вещества, образующего пространственную сетку.

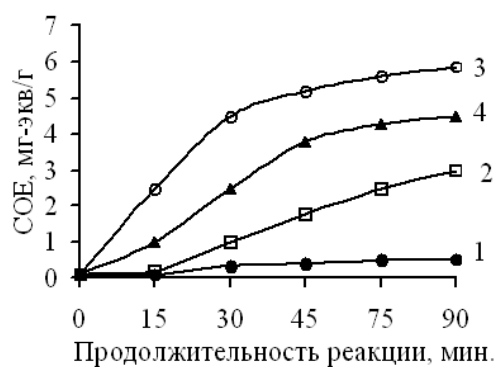


Рис. 1. Изменение СОЕ модифицированных с ГА нитрона от продолжительности реакции; 1, 2, 3, 4 – температуры реакции 338, 348, 363, 373К соответственно (модуль ванны 1:50; содержание ГА и ГД в реакционном растворе 5 и 0.7% соответственно)

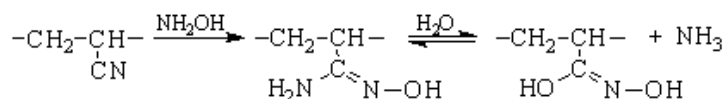
На рис. 2 представлено влияние концентрации ГА в реакционной среде на значение СОЕ модифицированных волокон при постоянной концентрации гидразина и продолжительности реакции 60 мин. Как видно из представленных данных, увеличение концентрации гидроксилamina до 6% в реакционной смеси приводит к возрастанию СОЕ модифицированных волокон. Однако дальнейшее увеличение содержания ГА приводит к образованию гелеобразного продукта, что не представляет практический интерес. Поэтому было исследовано влияние концентрации ГД на ход реакции гидроксилamинирования.



Р и с . 2. Влияние концентрации гидроксиламина на модификацию нитрона ($t=363\text{K}$, $\tau=60$ мин, $C_{ГД}=0.7\%$, модуль ванны 50)

Установлено, что при увеличении концентрации сшивающего агента (гидразина) удаётся получить модифицированные волокна с СОЕ до 5–5.5 мг-экв/г. Полученные в присутствии сшивающего агента модифицированные нами волокна в отличие от модифицированных волокон, полученных в работе [11] устойчивы к действию растворов кислот, щелочей и растворителей ПАН.

Реакция модификации нитрона в водных растворах ГА протекает в гетерофазных условиях, и, как известно, в таких условиях скорость реакции зависит только от концентрации вещества, находящегося в жидкой или газообразной фазах. Нами, на основании данных, приведенных на рис.2 был рассчитан порядок данной реакции от концентрации ГА. Установлено, что скорость реакции зависит от концентрации ГА в первой степени, что соответствует предлагаемой схеме реакции:



Влияние модуля ванны на ход реакции модифицирования нитрона с ГА представлено на рис. 3. Видно, что при увеличении модуля ванны (т.е. увеличение соотношения реагирующих компонентов по отношению к CN- группе) в процессе модификации СОЕ полученных образцов достигает 5-5.5 мг-экв/г. При дальнейшем увеличении модуля ванны СОЕ волокон практически не меняется.

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее подходящими условиями получения волокнистых анионообменных материалов при модификации нитрона с ГА являются: проведение реакции при температуре 363 К, при продолжительности реакции 1.5 часа, при концентрациях ГА 6 % вес, ГД=0.7% вес и при

модуле ванны 1:50. При этом максимальное значение COE по HCl составило 5 – 5.5 мг-экв/г.

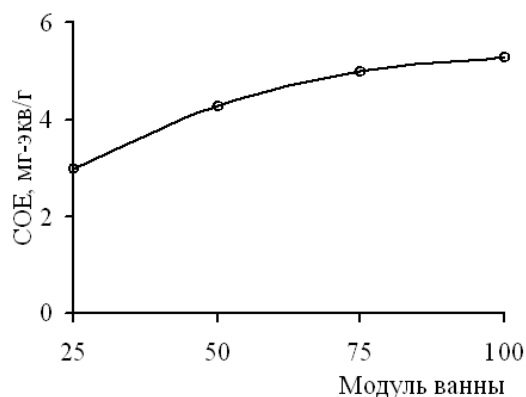


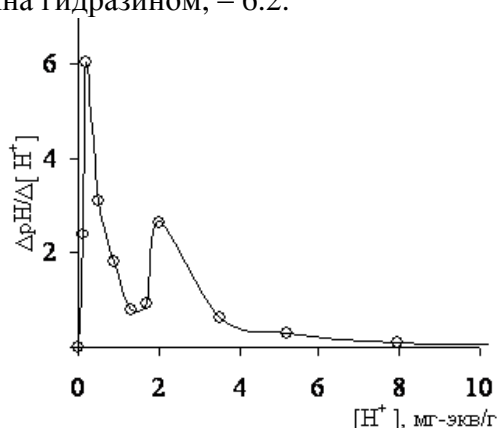
Рис. 3. Зависимость COE модифицированных волокон от модуля ванны ($T=363\text{K}$, $\tau=60$ мин, $C_{\text{ГА}}=5\%$, $C_{\text{ГД}}=0,7\%$)

Аналогичное значение COE (5 – 5.5 мг-экв/г) было достигнуто при модификации полиакрилонитрильных волокон с ГА при более высоких концентрациях последнего. Однако из-за отсутствия сшивающего агента при синтезе этих анионообменных материалов, они не могли быть использованы в хемосорбционных процессах многократно [11].

Полученный полимер не растворяется в растворителях ПАН, что свидетельствует о протекании сшивки с помощью гидразина. В ИК-спектрах поглощения волокон, модифицированных гидразином и ГА, появляется интенсивная полоса с несколькими перегибами в области частот $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и в области 1600 см^{-1} и 1580 см^{-1} , которых относят к валентным и деформационным колебаниям групп $>\text{NH}$. Наиболее сильной полосой поглощения в ИК-спектре нитрона является полоса валентного колебания группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ при 2244 см^{-1} ; в ИК-спектрах модифицированного полимера уменьшаются полосы колебаний связи $-\text{C}\equiv\text{N}$, что указывает на расходование нитрильных групп. Широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям NH_2 и $=\text{N}-\text{OH}$ групп. Полоса поглощения в области 1635 см^{-1} принадлежит к валентным колебаниям $>\text{C}=\text{N}$ - групп. Это, по-видимому, свидетельствует о превращении нитрильных групп в амидооксимные.

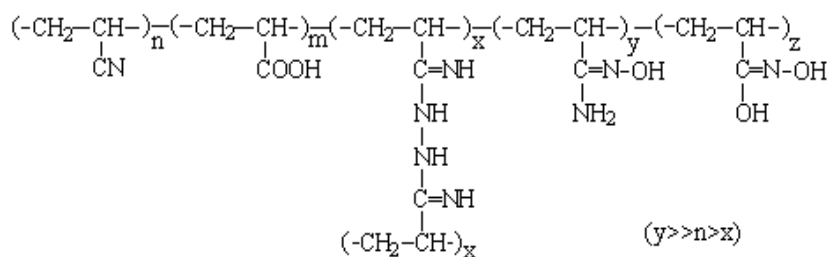
На рис. 4 приведены кривые потенциметрического титрования ПАН-волокна «Нитрон», модифицированного ГА 0.1н раствором HCl. На кривых титрования имеется явный скачок, свидетельствующий о наличии групп основного характера в полимере. Для оценки силы основности этих групп была проведена обработка кривых

потенциометрического титрования в координатах уравнения Гендерсона – Гессельбаха. Значения pK_{α} для амидооксимных групп составляют 4.2, а для амидиновых групп, образованных за счет сшивания нитрильных групп ПАН волокна гидразином, – 6.2.



Р и с . 4. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированного ПАН волокна с ГА в присутствии сшивающего агента ГД

Таким образом, предполагаемое химическое строение полученного модифицированного нитронового волокна при обработке с ГА в присутствии ГД можно представить следующей схемой:



Список литературы

1. Геллер Б.Э. // Хим. волокна. 1997. № 6, С. 3 – 7.
2. Мирошник Л.В., Коровникова Н.И. // Функциональные мембраны. 1998, Т. 5, № 2. С. 270 – 273
3. Немилов Т.В., Емец Л.В., Немилов В.Н., Начинных О.И. // Хим. волокна. 1996. № 6, С. 22 – 27.
4. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.
5. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Патент № IAP 02518 (Узбекистан). Опубл. 21.10.2004.
6. Гафурова Д.А. Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Журн. прикл. химии. 2002, Т. 75, Вып. 1, С. 71 – 74.
7. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
8. Carragher C. E., Wang L.S. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. P. 2893.
9. Carragher C.E., Wang L.S. // J. Makromol. Sci. 1972. V. 152, P. 43 – 47.

10. Carraher C.E., Wang L.S. // J. Makromol. Sci. 1973, V. A7. P. 513 – 521.
11. Кулинский Д.А., Емец Л.В., Котецкий В.В., Вольф Л.А. // Хим. волокна. 1976. № 6. С. 21–22.
12. Гальбрайт Л.С., Владимирова Т.В., Роговин З.А // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1966. № 9. С. 114 – 116.
13. Владимирова Т.В., Гольбрайт Л.С., Роговин З.А, Габриелян Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1968 № 5. С. 594–596.

PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES MODIFICATION OF «NITRON» FIBER BY HYDROXYLAMINE

D.A. Gafurova, D.N. Shahidova

National university of Uzbekistan after name Mirzo Ulugbek, Tashkent

Anion changing fiber materials were obtained by modification of polyacrylonitrile fiber “Nitron” by hydroxylamine. It was shown by potentiometric titration and using of IR-spectrums that obtained polymers have in their composition an amidoxym- and hydroxamic groups. Influence of different parameters on the modification process was investigated and conditions of obtain of ionits with high changing volume and chemostability were determined. For impart of chemostability to fibers their modification was carried out in the presence of cross – linking agent – hydrazine. It was determined that reaction kinetics was described by parameters typical to heterophase processes and the investigated reaction has a first order by hydroxylamine concentrations.

Keywords: polyacrylonitrile fibers, hydroxylamine, modification, anion changing materials, cross – linking, hydrazine, kinetics of reaction, amidoxymic groups.

Об авторах:

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

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