

ИОНООБМЕННЫЕ ВОЛОКНА С ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
ПОЛИАМФОЛИТТІК ҚАСИЕТТЕРІ БАР ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ТАЛШЫҚТАР
ION-EXCHANGE FIBERS WITH POLYAMPHOLYTIC PROPERTIES

М.К. КУРМАНАЛИЕВ
M.K. KURMANALIEV

(Алматинский технологический университет)
(Алматы технологиялық университеті)
(Almaty Technological University)
E-mail: mkk@mail.ru

Синтезированы ионообменные материалы на основе полиакрилонитрильного волокна “нитрон”. Изучены кинетические закономерности химического превращения полиакрилонитрильного волокна гидроксиламино в присутствии гексаметилендиамина. Показано, что ионообменники проявляют амфотерные свойства.

Полиакрилонитрил талшығы “нитрон” негізінде ионалмастырғыш материалдар синтезделген. Гексаметилендиамин қатысында полиакрилонитрил талшығын гидроксиламинмен химиялық түрлендіруінің кинетикалық заңдылықтары зерттелген. Ионит амфотерлік қасиет көрсететіні анықталған.

Synthesized ion-exchange materials based on polyacrylonitrile fibers “nitrone”. Kinetics patterns of chemical conversion of polyacrylonitrile fiber by hydroxylamine in the presence of hexamethylenediamine were studied. It is shown that the ion-exchanges exhibit amphoteric properties.

Ключевые слова: *волокна, ионообменники, модификация.*

Негізгі сөздер: *талшықтар, ионалмастырғыштар, түрлендіру.*

Keywords: *fibers, ion-exchanges, modification.*

Введение

Промышленными методами получения ионообменных полимеров 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 перспективными среди известных, ограничивается дефицитностью виниловых мономеров с ионогенными группами. Поэтому большинство ионитов получено методами полимераналогичных превращений готовых полимерных структур. Однако эта реакция затруднена в силу влияния диффузионных процессов на течение реакции химического

превращения, а также многостадийности и трудоемкости технологических процессов. Особую группу ионообменных материалов представляют ионообменные волокна и ткани, обеспечивающие, во-первых, высокую эффективность сорбции, и, во-вторых, более доступностью их функциональных групп к различным химическим превращениям. Благодаря высокой удельной поверхности волокон значительно сокращается длительность сорбционных процессов и более полно улавливаются различные вещества. Однако набор анионообменных волокнистых материалов весьма ограничен. Поэтому создание новых анионообменных волокнистых материалов на основе промышленного полимера – полиакрилонитрила является весьма актуальной задачей [1,2].

В связи с этим, нами синтезированы ионообменники с полиамфолитными свойст-

вами модификацией полиакрилонитрильного волокна.

Объекты и методы исследований

1. Используемые реактивы

1. Волокно “Нитрон” является сополимером акрилонитрила (92,5%), метилакрилата (6,0%) и итаконовой кислоты (1,3%). Перед использованием волокно очищали от возможных промышленных примесей, промывали водой и другими инертными растворителями.

2. Гидроксиламин сернокислый – $M=164,14$; $\rho=1,216 \text{ г/см}^3$; $t_{пл}=170^{\circ}\text{C}$

3. Гексаметилендиамин – $M=116,1$; $t_{пл}=43^{\circ}\text{C}$.

2. Методика проведения химических превращений нитрона

Перед химической модификацией исходное волокно “нитрон” активировали 1н. водным раствором едкого натра при температуре 90°C в течение 3 минут.

Химическая модификация нитрона гидроксиламином в присутствии гексаметилендиамина. Модификацию проводили в 5%-водном растворе диметилформаида (ДМФА) для того, чтобы осуществить частичное набухание волокна, позволяющего более равномерное протекание реакции в массе полимера. В круглодонную колбу емкость 150мл помещали взвешенное количество (1,0г) волокна, добавляли водный раствор ДМФА (2мл) 5% солянокислого гидроксиламина (1,6г) и 0,7% гексаметилендиамин (0,2г). Реакцию проводили в течение 60 минут при температуре 90°C , рН реакционной среды был 8, при модуле ванны 30. Затем модифицированное волокно промывали дистиллированной водой до

нейтральной реакции и сушили на воздухе до постоянного веса и определяли СОЕ известными методами [3].

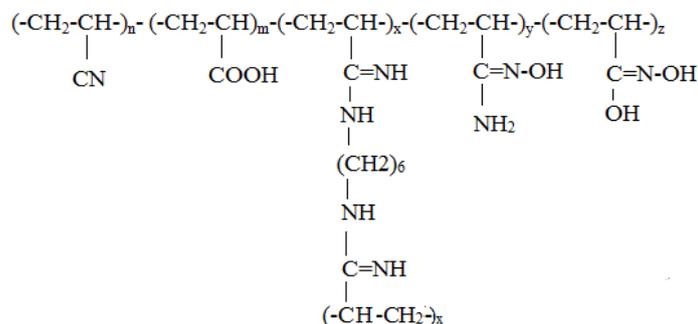
Результаты и их обсуждение

В отношении полиакрилонитрильных волокон нельзя говорить только о строго ограниченной способности к обмену исключительно катионов или анионов. В силу специфических особенностей нитрильной группы, способной при взаимодействии с основными модифицирующими агентами последовательно превращаться в анионо- и катионогенную, ионообменные ПАН волокна по существу во всех случаях проявляет дифильный характер, т.е. амфотерные свойства [2].

Анализ литературных данных показывает, что благодаря высокой и разнообразной способности циангруппы, свойства нитрилсодержащих полимеров можно сравнительно легко модифицировать путем обработки их различными реагентами. Ряд реакций, основанных на гидролизе полиакрилонитрила, находят широкое применение в промышленности [1].

Нами была исследована химическая модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон с гидроксиламином в присутствии сшивающего агента. В качестве сшивающего агента в реакционную смесь добавляли гексаметилендиамин, при этом в структуре полимера образовалась трехмерная сетка и возрастала его хемостойкость.

Предполагаемое химическое строение полученного модифицированного нитронового волокна при обработке с гидроксиламином и в присутствии гексаметилендиамина было представлено следующей схемой:



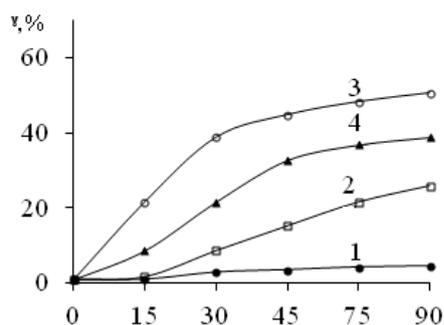
Полученный полимер не растворяется в растворителях ПАН, что свидетельствует о протекании сшивки с помощью гексаметилендиамина.

Перед модификацией, исходное волокно “нитрон” активировали 1н. раствором едкого натра при температуре 90°C в течение 5-7 минут.

Модификацию волокна с ГА проводили в 5% водном растворе диметилформаида. Наличие небольшого количества ДМФА водном растворе способствует лучшему набуханию волокна, что обеспечивает ускорение и более равномерное протекание реакции во всей массе полимера. Гидроксиламин в виде

основания получали нейтрализацией сернокислой соли гидроксиламина раствором NaOH. При этом pH реакционного раствора составляла 8-8,5 и не изменялась в течении 1-2 часов. Критерием оценки степени модифицирования ПАН волокон служила статическая обменная ёмкость (СОЕ) по 0,1 н HCl. Однако кинетика реакции нитрона с гидроксиламином в присутствии гексаметилендиамина изучены недостаточно. Для определения наиболее приемлемой температуры химической модификации волокна с гидроксиламином кинетические кривые модифицирования изучали в пределах

температуры от 60⁰ до 100⁰С. Поскольку количественное определение вновь образованных аминных функциональных групп требует особые условия, для характеристики степени превращения цианогрупп в ионообменные функциональные группы, нами использован метод определения статической обменной ёмкости (СОЕ), на основе которого рассчитаны степени превращения (γ) нитрильных групп гидроксиламином. Результаты изучения влияния температуры на γ -модифицированных волокон в присутствии сшивающего агента гидразина приведены на рис.1.



продолжительность реакции, мин.

Рисунок 1 - Изменение γ -модифицированных ГА нитрона от продолжительности реакции. 1,2,3,4-температуры реакции 65,75,90,100⁰С соответственно (модуль ванны 1:50; содержание ГА и ГМДА в реакционном растворе 5 и 0,7% соответственно).

Как видно из представленных на рис. 1 результатов с повышением температуры процесса и продолжительности реакции значение γ полученных волокон увеличивается. В случае проведения реакции при температуре выше, чем 90⁰С наблюдается снижение γ . Таким образом, наиболее подходящей температурой для проведения реакции является 90⁰С (рис.1).

Характер изменения значений γ в процессе модификации показывает, что реакция химического превращения цианогрупп ПАН звеньев с ГА чувствительна к температуре. При увеличении температуры реакции, при фиксированной концентрации ГА, от комнатной до 90⁰С значение γ повышается. При температуре ниже 60⁰С реакция практически не идет, при всех изученных температурах значение γ стремится к запределиванию из-за электростатического взаимодействия нитрильных и образовавшихся функциональных групп и с образованием азотсодержащих гетероциклов вследствие протекания внутримолекулярных реакцией

нитрильной группы. Можно полагать, что реакция превращения $-CN$ групп в амидоксимные, при постоянной концентрации ГА, идет с замедлением. Расчеты показывают, что при 100%-ном превращении $-CN$ групп в амидоксимные мы имели бы массовую ёмкость равную 11,62 мг-экв/г. Следовательно, в условиях реакции, представленных на рис.1, при температуре 90⁰С 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.

Из кинетических данных модификации нитрона гидроксиламином была рассчитана энергия активации реакции, которая составляет 55,93 кДж. Величина энергии активации рассчитана из зависимости скорости реакции от температуры по формуле $E=R \cdot t g \alpha$ (рис.2).

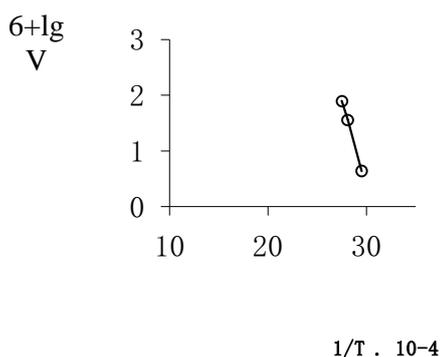


Рисунок 2 - Зависимость скорости реакции от обратной температуры

На рис. 3 представлено влияние концентрации ГА в реакционной среде на значение γ -модифицированных волокон, при постоянной концентрации гексаметилендиамина и продолжительности реакции 60 мин.

Как видно из представленных данных, увеличение концентрации гидроксиламина до 6% в реакционной смеси приводит к возрастанию γ -модифицированных волокон. Однако дальнейшее увеличение содержания ГА приводит к образованию гелеобразного продукта, что не представляет практический интерес.

В ИК-спектрах модифицированных активированных образцов ПАН волокон по сравнению с исходными модифицированными волокнами наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2240 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям нитрильных групп, появляются новые полосы поглощения при $3500\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы.

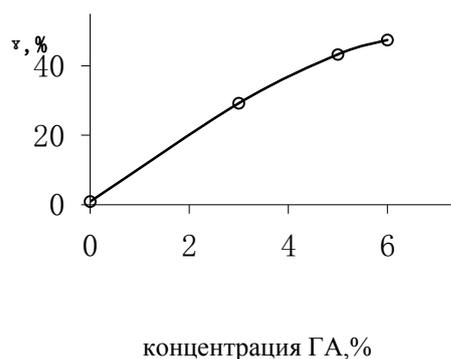


Рисунок 3 - Влияние концентрации гидроксиламина на степень превращения нитрона ($t=90^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин, $\text{C}_{\text{Гмда}} = 0,7\%$, модуль ванны 50).

Наличие сильноосновных амидиновых групп способствует комплексообразованию с ионами переходных металлов.

Обменная емкость полученного ионита составляет 5,0- 5,2 мг-экв/г по основным группам и 1,2-1,4 мг-экв/г по карбоксильным группам. Было установлено, что обменная емкость ионита не изменялась после обработки в течение 10 суток 0,1н. растворами соляной кислоты и едкого натра. Кривые потенциометрического титрования обработанных образцов были идентичны кривым исходного волокнистого ионита (рис.4). Кривая 1 соответствует титрованию щелочной формы ионита методом прямого титрования одной навески. На кривой имеются два перегиба, наличие которых однозначно подтверждается дифференциальной кривой. Наличие двух типов функциональных групп следует и из структурной формулы ионита.

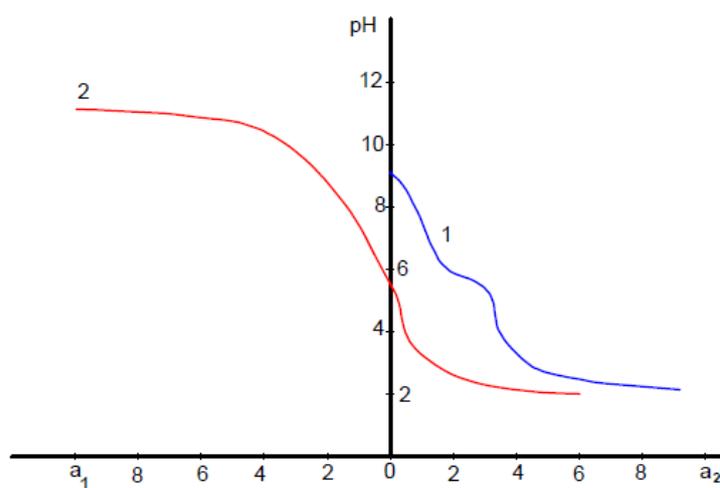


Рисунок 4 – Потенциометрическое титрование ионита. pH-значение pH равновесного раствора, a_1 и a_2 - расход едкого натра и соляной кислоты соответственно (мг-экв/г). 1 - щелочная, 2 - кислотная форма ионита.

Кривые 2 описывают результаты потенциометрического титрования кислой формы ионита. С помощью дифференциальной кривой удалось выявить три перегиба (рН=4; 8,5 и 10,5) на кривой титрования. Последний перегиб (рН=10,5) соответствует началу титрования ще-лочью карбоксильных групп. Таким образом, кривые потенциометрического титрования показывают, что синтезированные ионообменные волокна проявляют типичный амфотерный характер. Модифицированные волокна приобретают такие специфические свойства, как способность к ионному обмену и к комплексообразованию. Полученные ионообменные волокна могут быть использованы в гидрометаллургии, для извлечения ионов металлов, очистки сточных и промышленных растворов от токсических ионов металлов.

Заключение

Проведенные исследования показали, что наиболее подходящими условиями получения волокнистых амфотерных ионообменников при модификации нитрона с гидросиламином являются: проведение реакции при температуре 90⁰С, при продолжительности реакции 1,5 часа, при концентрациях ГА=6% вес, ГМДА=0,7% вес и при модуле ванны 1:50. При этом максимальное значение СОВ по HCl составляло 5,0-5,2мг-экв/г, а по NaOH-1,2-1,4мг-экв/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. - М.: Химия, 1981.-191с.
2. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами.-М.: Химия, 1980.-240с.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э. Органические растворители: физические свойства и методы очистки. - М.: Издатлит., 1958.
4. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. -М.: Химия, 1976.-296с.