

УДК 661.183.123.3

С. Д. ФИЛИППОВИЧ, З. И. АКУЛИЧ, А. А. ШУНКЕВИЧ, В. И. ГРАЧЕК

**НОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ АНИОНИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН***Институт физико-органической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 19.07.2013)*

Волокнистые иониты в различных текстильных формах находят все большее применение в качестве средств охраны окружающей среды, в частности, для очистки воздуха производственных помещений от ионогенных примесей кислотного и основного характера, защиты органов дыхания и кожи человека, анализа воды и воздуха на содержание радионуклидов цезия, стронция, америция, йода, ионов тяжелых металлов. Кроме того, волокнистые иониты используются для концентрирования и выделения ионов благородных и редких металлов; являются носителями лекарственных веществ и др. [1–8]. Их основные преимущества перед обычными гранулированными ионитами, определяющие перспективы их применения – малый диаметр волокон, высокая степень однородности по толщине и возможность изготовления и применения не только в виде мелко нарезанных волокон (кнопа), но и в виде различных текстильных форм: штапельное волокно, нити, пряжа, нетканые материалы, ткани [1–4]. Малый диаметр волокон в свою очередь определяет на 1–2 порядка более высокую скорость ионного обмена, сорбции и десорбции, а разнообразие текстильных форм дает возможность использовать их в виде фильтров различной конструкции с регулируемым и, как правило, значительно меньшим аэро- и гидродинамическим сопротивлением [9]. С другой стороны, применение волокнистых ионитов ограничивается недостаточным разнообразием, в особенности присутствующих на рынке хотя бы в опытно-промышленных количествах, их меньшей обменной емкостью, чем гранульных смол, более высокой ценой. Поэтому разработка перспективных способов получения новых волокнистых ионитов с улучшенными физико-химическими характеристиками остается важной и актуальной задачей.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза волокнистых ионитов является введение ионообменных функциональных групп в выпускаемые промышленностью волокна методом полимераналогичных превращений [1–3, 5–8]. В частности, такими волокнами, химическая модификация которых нашла практическое применение, являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Немаловажно, что эти волокна выпускаются в Беларуси.

На основе ПАН волокон были разработаны способы и технологии получения волокнистых карбоксильных катионитов ВИОН КН-1 [10], ФИБАН К-5 [11], волокнистых анионитов ФИБАН АК-22 [12, 13], АК-22-1 [14], А-5, А-6 [15, 16], аминокарбоксильного полиамфолита ФИБАН АК-22В [17], хелатного иминодиацетатного волокна ФИБАН Х-1 [18].

Цели данной работы — разработка способа получения и изучение физико-химических и механических свойств новых анионообменных волокон, которые могут применяться для поглощения кислотных примесей из воздуха, сорбции анионов из водных сред. Данная работа ведется в русле многолетних исследований Института физико-органической химии НАН Беларуси в области разработки способов и технологий синтеза волокнистых хемосорбционных материалов ФИБАН.

Исходным волокном служило штапельное ПАН волокно «нитрон-Д», линейной плотностью 0,33 текс, длиной резки 65 мм, производства Новополоцкого ОАО «Полимир». По своему хими-

ческому составу ПАН волокно представляет собой сополимер акрилонитрила (91 мол.%), метилакрилата (8 мол.%) и натриевой соли 2-акриламида-2-метилпропан-3-сульфонокислоты (1 мол.%).

В качестве реагентов для аминирования использовали N,N-диметилдипропилен триамин (ДМДПТА), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Aldrich, Германия, степень чистоты 99%) и диэтилен триамин (ДЭТА), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Германия). ДМДПТА был выбран в качестве основного аминирующего агента, так как он содержит в себе первичную аминогруппу, которая реагирует с нитрильной группой нитрона, а также вторичную и третичную группы, которые обеспечивают обменные и сорбционные свойства модифицированного волокна. ДЭТА, в структуре которого есть две первичные и одна вторичная аминогруппы, способен взаимодействовать с двумя нитрильными группами основного полимера и тем самым обеспечивать «сшивание» аминированных макромолекул и величину набухания конечного волокна.

Обменная емкость аминированных волокон по амино- и карбоксильным группам определялась для смешанной хлоридно-основной формы анионита по методике, принятой для полиамфолитов [19]. Набухание волокон определялось центрифугированием на центрифуге ОПн-8 при числе оборотов 4000 об/мин в течение 15 мин. Развиваемое при этом $G = 900g$.

Исходное ПАН волокно по своей структуре представляло собой сдвоенный цилиндр. Ширину волокон (b) определяли с помощью микроскопа МБР-1, снабженного микрометрической приставкой МОВ-1-15х. Площадь поперечного сечения волокна рассчитывали по формуле $S = \pi b^2/8$. Разрывное усилие F и абсолютное удлинение ΔL определяли с помощью электронной разрывной машины для испытания элементарных волокон типа FM-27. Относительное удлинение ε и прочность при растяжении σ находили по формулам: $\varepsilon = \Delta L/L_0$ (исходная длина волокна) и $\sigma = F/S$.

Образцы для регистрации инфракрасных (ИК) спектров готовили по стандартной методике прессованием тонко нарезанных волокон с тщательно высушенным порошкообразным бромидом калия. Концентрация образца в смеси составляла 1,5 %. Спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре Protege 460 фирмы Nicolet. Аминирование проводилось как чистым ДМДПТА, так и его растворами в дистиллированной воде.

В табл. 1 приведены условия получения и величины обменной емкости и набухания нового волокнистого анионита в зависимости от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{C}\equiv\text{N}$. Видно, что реакция практически не идет в ДМДПТА без воды. Более того, для получения достаточно высоких показателей обменной емкости и набухания волокон в воде мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}\equiv\text{N}$ должно быть больше, чем 1,5, например 1,9. Следовательно, при аминировании ПАН волокна ДМДПТА вода является не только растворителем, но и необходимым реагентом.

Т а б л и ц а 1. Влияние добавок воды на характеристики волокнистых анионитов (мольное соотношение ДМДПТА : ДЭТА : $\text{C}\equiv\text{N} = 0,88 : 0,051 : 1$, $T = 115^\circ\text{C}$, время реакции 17 ч)

Номер образца	Концентрация ДМДПТА, об.%	Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}\equiv\text{N}$	Набухание, г H_2O /г	СОЕ по аминогруппам, мг·экв/г	СОЕ _{соон} мг·экв/г
1	74,6	3,0	1,40	5,89	0,25
2	75,9	2,5	1,41	5,80	0,59
3	77,9	2,2	1,36	6,01	0,41
4	79,4	2,0	1,89	5,85	0,19
5	80,0	1,9	1,50	5,58	0,28
6	83,1	1,5	1,04	2,67	0,72
7	87,2	1,0	0,53	1,95	0,10
8	92,0	0,5	0,19	1,22	0,37
9	96,8	0	0,13	0,71	0,20

Исследование структуры анионитов проводили методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (рис. 1). При анализе ИК-спектра анионита обнаружено, что спектр имеет полосы пропускания, характеризующие амидную группу: амид I ($\nu_{\text{C=O}}$ и $\delta_{\text{N-H}}$) 1631 см^{-1} ; амид II ($\delta_{\text{N-H}}$) 1557 см^{-1} ; амид III ($\delta_{\text{N-H}}$) 1250 см^{-1} ; и полосы, характеризующие аминогруппу: 3404 см^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$), 1631 см^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$), 1446 см^{-1} ($\nu_{\text{N-CH}_3}$) [20].

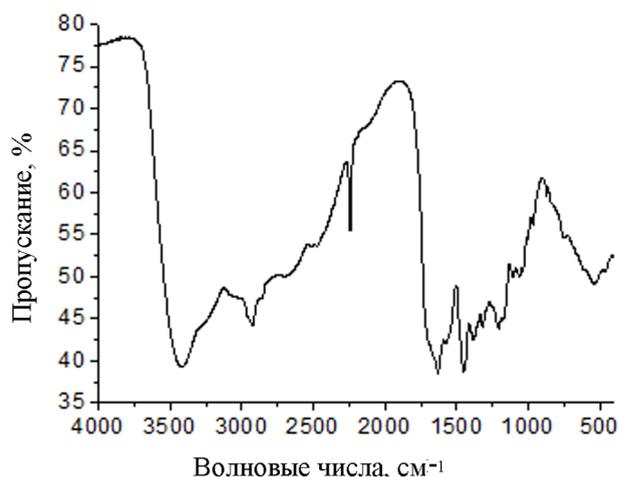
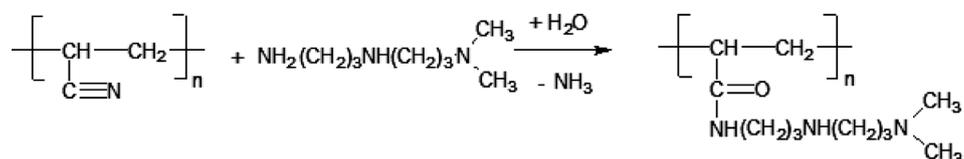


Рис. 1. Инфракрасный спектр волокнистого анионита ($\text{СОЕ}_{\text{амин}} = 3,98 \text{ мг}\cdot\text{экв/г}$, $\text{СОЕ}_{\text{СООН}} = 1,27 \text{ мг}\cdot\text{экв/г}$)

Протекающую реакцию ПАН волокна с водным раствором ДМДПТА (без учета ДЭТА) можно описать следующей схемой:



Для исследования возможности регулирования величины набухания анионитов в реакционную смесь вводили различные количества ДЭТА (табл. 2). Из табл. 2 видно, что добавка в реакционный раствор небольших количеств ДЭТА сильно влияет на набухание конечных волокон. Для получения волокон с приемлемыми величинами набухания (в пределах 1,0–2,3 гН₂О) и достаточно высокими значениями $\text{СОЕ}_{\text{аминогр}}$ (не менее 4,0 мг·экв/г), целесообразно ограничиться значениями мольного соотношения ДЭТА : $\text{C} \equiv \text{N} = 0,04\text{--}0,06$. Следует отметить, что увеличение мольного количества Н₂О : $\text{C} \equiv \text{N}$ от 0,06 : 1 до 0,1 : 1 при прочих равных условиях не только значительно снижает набухание, но и уменьшает анионообменную емкость конечного волокна, несмотря на то, что в молекуле ДЭТА, как и в используемом основном реагенте, присутствуют три аминогруппы. Если бы реакция аминирования нитрона ДЭТА проходила по одной аминогруппе, это не должно было бы заметно снижать анионообменную емкость волокон. Этот факт также подтверждает взаимодействие двух аминогрупп ДЭТА с двумя $\text{C} \equiv \text{N}$ группами.

Т а б л и ц а 2. Влияние добавок ДЭТА на характеристики волокнистых анионитов (мольное соотношение ДМДПТА : Н₂О : $\text{C} \equiv \text{N} = 0,88 : 2,2 : 1$, $T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, время реакции 12 ч)

Номер образца	Концентрация ДМДПТА, об.%	Мольное соотношение ДЭТА: $\text{C} \equiv \text{N}$	Набухание, гН ₂ О/г	СОЕ по аминогруппам, мг·экв/г	СОЕ _{СООН} мг·экв/г
10	80,2	0	3,08	4,73	0,18
11	79,0	0,026	4,02	3,67	0,18
12	78,9	0,03	2,98	4,06	0,70
13	78,5	0,04	2,32	4,42	0,87
14	77,9	0,051	1,17	5,00	0,38
15	77,5	0,06	1,03	4,07	0,14
16	75,9	0,10	0,57	3,44	0,25
17	74,1	0,20	0,53	3,21	0,32

Важный показатель для выбора оптимальных условий проведения процесса – время реакции, обеспечивающее высокие значения анионообменной емкости конечного волокна. На рис. 2 приведены зависимости величины СОЕ по амино- и карбоксильным группам и набухания анионитов от времени реакции.

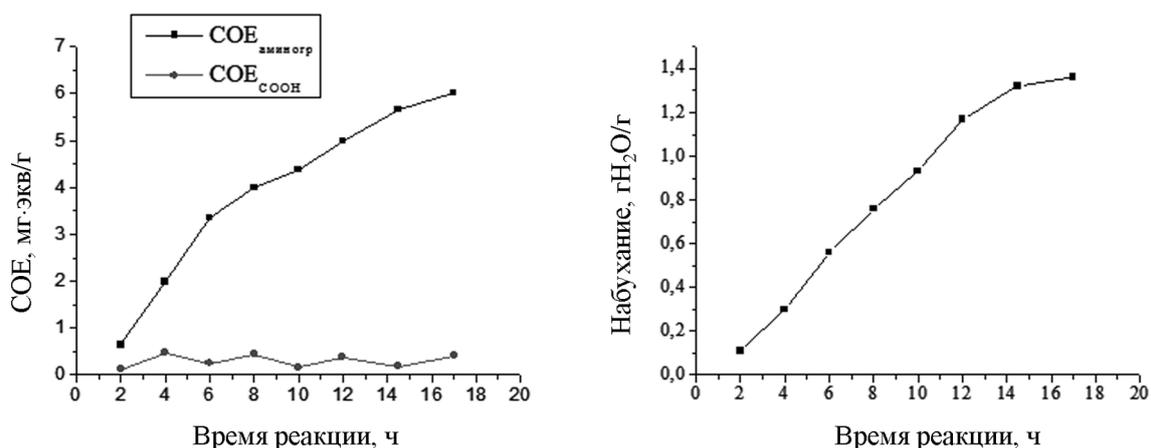


Рис. 2. Зависимость статической обменной емкости по амино- и карбоксильным группам (а) и набухания (б) анионообменных волокон от времени реакции (мольное соотношение ДМДПТА : H₂O : C≡N = 0,88 : 2,2 : 0,051 : 1, T = 115 °С)

Видно, что наибольший прирост обменной емкости по аминогруппам наблюдается в течение первых 8 ч реакции, когда COE достигает величин около 4 мг·экв/г. Дополнительным аминированием в течение еще 9 ч можно увеличить обменную емкость еще на 50% (до 6 мг·экв/г). В то же время COE по карбоксильным группам при выбранных условиях синтеза практически не зависит от времени реакции, оставаясь в пределах 0,1–0,5 мг·экв/г. Оптимальное время реакции для получения анионитов с высокими значениями COE_{аминогр} 12–17 ч. Выпускаемый в опытно-промышленных масштабах аналог данных анионитов ФИБАН А-5 имеет следующие характеристики: COE_{аминогр} ~ 4,0 мг·экв/г, COE_{COOH} ~ 0,5 мг·экв/г, α (набухание) ~ 1,0 гH₂O/г, b ~ 30 мкм, F ~ 5,0 сН, ε ~ 37,0 %, σ ~ 69,0 МПа.

Для исследования физико-механических характеристик слабоосновных анионитов были выбраны образцы с различной обменной емкостью (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Обменная емкость и механические характеристики анионообменных волокон

COE по аминогруппам, мг·экв/г	d, мкм	S, мкм ²	F, сН	ε, %	σ, МПа
0,00	22,5±0,8	199±14	9,5±0,6	38,4±3,5	479,9±48,2
0,65	21,3±1,0	178±17	9,5±1,1	41,5±4,4	531,7±78,5
1,99	22,8±1,5	204±27	6,8±0,9	35,7±3,0	334,5±62,8
3,35	28,0±3,1	308±68	5,4±0,8	37,7±4,4	173,6±46,1
4,00	28,5±3,3	319±74	4,6±0,8	33,9±5,7	145,2±41,2
4,38	33,6±2,3	443±61	4,7±0,9	32,8±6,3	106,9±25,5
5,00	40,5±2,7	644±86	4,6±0,6	43,4±7,4	71,6±1,3
5,99	45,8±2,5	824±90	2,4±0,7	18,8±5,4	12,8±8,8

Результаты показывают, что зависимость ширины волокон от COE имеет нелинейный характер. До COE, равной 4 мг·экв/г, ширина аминированных волокон увеличивается на 25%. При дальнейшем аминировании при достижении COE = 6 мг·экв/г ширина волокон увеличивается на 100% по сравнению с исходным нитроном. Разрывное усилие падает с ростом обменной емкости анионитов. Следует отметить, что даже самое маленькое из полученных относительных удлинений (равное 18% у анионита с COE = 5,99 мг·экв/г) больше минимального относительного удлинения (равного 7–10%), при котором возможна текстильная переработка волокон.

Прочность при разрыве волокон существенно падает с ростом обменной емкости. Это связано с тем, что с ростом COE ширина (а следовательно, и площадь поперечного сечения) волокон растет и уменьшается разрывное усилие. Тем не менее прочность при разрыве новых анионитов с COE = 4 мг·экв/г в 2 раза больше, чем для волокон ФИБАН А-5 с таким же значением обменной емкости.

Сравнение обменной емкости и физико-механических характеристик нового анионита с выпускаемым анионитом ФИБАН А-5 показывает, что использование при аминировании ПАН волокна нового амина ДМДПТА вместо N,N-диметилпропилендиамин обеспечивает 25–50%-ное увеличение обменной емкости при сохранении возможности регулирования набухания волокон и при удовлетворительных механических характеристиках.

Таким образом, разработан способ получения новых волокнистых анионитов с высокой обменной емкостью и физико-механическими характеристиками, определены оптимальные условия протекания реакции, доказана необходимость присутствия воды в реакционной среде.

Литература

1. *Зверев М. П.* Хемосорбционные волокна. М: Химия, 1981.
2. Волокна с особыми свойствами / Под ред. Л. А. Вольфа. М: Химия, 1980.
3. *Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H.* New Materials and Technologies for Environmental Engineering. Part.1. Syntheses and Structure of Ion – exchange Fibers. Monographs of Polish Acad. Sci. No 21: Lublin, Poland, 2004.
4. *Мясоедова Г. В., Саввин Г. В.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984.
5. *Soldatov V. S.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2008. Vol. 28. P. 457–513.
6. *Мартинович В. И.* // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов ИФОХ НАН Беларуси / под ред. А. В. Бильдюкевича. Минск, Технопринт, 2005. С. 119–134.
7. *Шункевич А. А.* // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов ИФОХ НАН Беларуси / под ред. А. В. Бильдюкевича. Минск, Технопринт, 2005. С. 158–189.
8. *Ермоленко Н. Н., Буглов Е. Д.* Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. Минск: Наука и техника, 1978.
9. *Вулих А. И., Аловяйников А. А., Никандров Г. А.* Ионный обмен / под ред. М. М. Сенявина М.: Наука, 1981. С. 214–229.
10. *Зверев М. П.* // Химические волокна. 2002. № 6. С. 67–75.
11. *Омельченко Т. Н., Елинсон И. С., Мартинович В. И., Солдатов В. С.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 3. С. 63–68.
12. *Солдатов В. С., Сергеев Г. И., Марцинкевич Р. В., Покровская А. И., Шункевич А. А.* // Докл. АН БССР. 1984. № 11. С. 1009–1010.
13. *Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Sergeev G. I.* // Reactive Polymers. 1988. N 7. P. 159–172.
14. *Солдатов В. С., Сергеев Г. И., Марцинкевич Р. В., Шункевич А. А.* // Журн. прикл. химии. 1991. № 12. С. 2506–2510.
15. *Акулич З. И.* // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: материалы второй белорус. науч.-практ. конф. Могилев, 2002. С. 267–271.
16. *Shunkevich A. A., Akulich Z. I., Mediak G. V., Soldatov V. S.* // Reactive and Functional Polymers. 2005. N 63. P. 27–34.
17. Способ получения ионообменного полиамфолитного волокна: пат. 12352 Респ. Беларусь, МПК(2006) D 01F 11/00 C08J 5/20 / Шункевич А. А., Акулич З. И., Грачек В. И., Радкевич С. Е., Ворса В. Ж., Исакович О. И.; заявитель Ин-т физ.-орг. химии Нац. акад. наук Беларуси. № а 20071163; заявл. 25.09.07; опубл. 30.08.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2009. № 4 (69). С. 122.
18. *Шункевич А. А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Вып. 4. С. 741–748.
19. *Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. П.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 144–159.
20. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. С. 289–314, 355–372.

S. D. FILIPPOVICH, Z. I. AKULICH, A. A. SHUNKEVICH, V. I. GRACHEK

NEW FIBROUS ANION EXCHANGERS BASED ON ACRYLONITRILE FIBRES

Summary

A new method of obtaining new anion exchange fibers from «nitron», a polyacrylonitrile fiber, has been developed, and physicochemical properties of these fibers have been investigated. Water participation as a reagent in the reaction of amination has been proved. Optimal molar ratio of reagents (DETA, water, C≡N (section of PAN)) and duration of the reaction have been established. It has been demonstrated that an anionite with exchange capacity 25–50 % greater than that of available fibers FIBAN A-5 can be prepared by this method.