

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 661.183.123.3

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

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ВОЛОКНИСТОГО АНИОНИТА НА ОСНОВЕ
НИТРОНА И N,N-ДИМЕТИЛДИПРОПИЛЕНТРИАМИНА***Институт физико-органической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 20.05.2014)*

В условиях усиливающегося техногенного воздействия на окружающую среду защита атмосферы от чрезмерных загрязнений становится все более актуальной проблемой. В выбросах промышленных предприятий содержатся как твердые частицы, так и различные токсичные газы. Промышленные сорбенты не всегда обеспечивают достаточно полную очистку воздуха от загрязнителей атмосферы, поэтому необходимы новые относительно дешевые, доступные и высокоэффективные сорбенты. Полиакрилонитрильные волокна обладают рядом уникальных свойств: высокая свето- и погодостойкость, низкая теплопроводность полимерного субстрата, широкие возможности физического модифицирования, позволяющие регулировать в большом диапазоне прочностные, эластические и текстурные свойства [1–3]. Известно, что хемосорбционные волокна с анионообменными свойствами получают на основе полиакрилонитрила аминированием его полиэтиленимином [4,5].

Ранее нами был описан метод получения нового волокнистого анионита, получаемого аминированием полиакрилонитрильных (ПАН) волокон N,N-диметилдипропилентриамином (ДМДПТА) в водном растворе [6]. Способ позволяет получить в одну стадию волокнистый анионит с высокой статической обменной емкостью (СОЕ) и регулируемым набуханием. Недостатками ранее разработанного метода получения анионита является высокая концентрация ДМДПТА (74–80%), достаточно дорогого реагента, а также длительное протекание реакции аминирования (12–17 ч для получения анионитов с высокой СОЕ 5–6 мг·экв/г), что снижает производительность. Все это повышает стоимость анионита, полученного аминированием ПАН концентрированным водным раствором ДМДПТА.

Для устранения вышеуказанных недостатков в настоящей работе исследована возможность аминирования ПАН раствором ДМДПТА в этиленгликоле (ЭГ). Ранее в работе [7] проводили аминирование ПАН волокна диэтилентриамином (ДЭТА) в ЭГ в качестве растворителя для получения сорбента с высокими значениями обменной емкости.

Исходным волокном служило штапельное ПАН волокно «нитрон-Д», производства Новополоцкого ОАО «Полимир» (линейная плотность 0,33 текс, длина резки 65 мм). В качестве реагента для аминирования использовали ДМДПТА, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. ДЭТА применяли для сшивания аминированных макромолекул, проводимого с целью регулирования величины набухания получаемого анионита. СОЕ аминированных волокон по амино- и карбоксильным группам определяли по методике, принятой для полиамфолитов (ошибка составляет 3,2–5,0%) [8]. Набухание волокон оценивали центрифугированием на центрифуге ОПн-8 при числе оборотов 4000 об/мин (1000 г) в течение 15 мин (условия набухания: температура 20 °С, продолжительность 5 ч, модуль ванны 50). Механические характеристики волокон (разрывное усилие F , прочность σ и удлинение ϵ при разрыве) измеряли на приборе FM-27. Ширину моно-

волокон *b* измеряли на микроскопе МБР-1, снабженном микрометрической приставкой МОВ-1-15^х. 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.

Изучено влияние концентрации ДМДПТА в ЭГ, мольного соотношения ДМДПТА : нитрон, продолжительности реакции аминирования на процесс реакции. Варьированием количества реагентов, растворителя, времени реакции были подобраны оптимальные условия реакции аминирования ПАН волокна ДМДПТА в этиленгликоле. На рис. 1 представлены зависимости величин набухания и СОЕ анионообменных волокон, полученных в среде ЭГ, от концентрации ДМДПТА. Условия синтеза: мольное соотношение ДМДПТА:ДЭТА:С≡N = 0,88:0,051:1, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, время реакции – 8 ч.

На рис. 1 видно, что аниониты с высокими значениями $\text{СОЕ}_{\text{аминогр}}$ (больше 5 мг·экв/г) и набухания (больше 1,5 гН₂O/г) получают при концентрации ДМДПТА в ЭГ 20–30%. Оптимальным значением концентрации ДМДПТА в ЭГ для проведения реакции аминирования является 20%.

Для оценки влияния мольного соотношения ДМДПТА : С≡N на характеристики конечного анионита были синтезированы волокнистые сорбенты с разным мольным соотношением ДМДПТА : С≡N. Характеристики полученных сорбентов приведены в табл. 1.

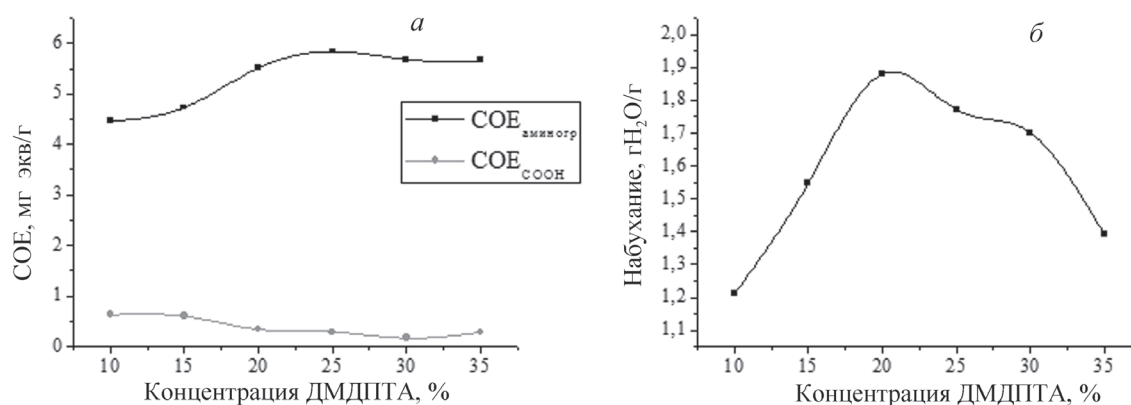


Рис. 1. Зависимость СОЕ (а) и величины набухания анионитов (б) от концентрации ДМДПТА

Таблица 1. Физико-химические характеристики волокнистых ионитов, полученных в среде ЭГ при разных мольных соотношениях ДМДПТА : С≡N ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, время реакции – 8 ч, концентрация ДМДПТА – 20%)

Номер образца	Мольное соотношение ДМДПТА: С≡N, об.%	Набухание, гН ₂ O/г	СОЕ по аминогруппам, мг·экв/г	СОЕ _{СООН} мг·экв/г
1	0,10	0,81	3,52	1,11
2	0,15	1,05	3,84	1,04
3	0,20	1,43	4,19	1,39
4	0,35	1,78	5,28	0,48
5	0,53	1,80	5,27	0,72
6	0,71	1,83	5,29	0,43
7	0,88	2,12	5,51	0,34

Из табл. 1 видно, что при уменьшении мольного соотношения ДМДПТА : С≡N на 60% (с 0,88:1 до 0,35:1) набухание уменьшается на 15%, а $\text{СОЕ}_{\text{аминогр}}$ только на 4%, оставаясь при этом на 32% выше, чем у волокна ФИБАН А-5 ($\text{СОЕ}_{\text{ам}} = 3,99$ мг·экв/г), которое выпускается в опытно-промышленном масштабе и является наиболее близким аналогом новых анионитов [9]. Причем СОЕ новых волокон составляет 78% от теоретически рассчитанной максимальной величины при мольном соотношении ДМДПТА : С≡N = 0,35 : 1. При снижении мольного соотношения до 0,2 происходит уменьшение количества аминогрупп и увеличение числа карбоксильных групп, что является нежелательным при получении анионита. Это можно объяснить тем, что с уменьшени-

ем количества аминирующего агента снижается скорость аминирования и увеличивается количество нитрильных групп, которые могут подвергаться параллельно происходящему процессу гидролиза с образованием карбоксильных групп. Следует отметить, что даже при малом мольном соотношении ДМДПТА : $C\equiv N = 0,20 : 1$ физико-химические параметры анионитов остаются на уровне показателей ФИБАН А-5 [9].

На рис. 2 представлены зависимости величин набухания и СОВ анионообменных волокон, полученных в среде ЭГ, от времени реакции. Из рис. 2 видно, что в растворе ЭГ при получении анионита зависимость как СОВ, так и набухания от времени реакции имеет сложный характер. В первые 3 ч реакции аминирование идет медленно, затем в течение последующих двух часов наблюдается резкое увеличение анионообменной емкости, после чего величина СОВ остается практически постоянной, величина набухания анионита имеет максимальное значение при проведении реакции аминирования 6 ч, а при дальнейшем проведении реакции падает.

Теоретически рассчитанное максимальное СОВ при мольном соотношении ДМДПТА : $C\equiv N$ 0,88:1 равно 9,05 мг·экв/г. Практически значение величины СОВ не превышает 6,1 мг·экв/г, что составляет 67% от теоретического. Уменьшение СОВ можно объяснить как протеканием побочных процессов: гидролизом нитрильных групп с образованием карбоксильных, сшиванием двух $-C\equiv N$ -групп ДЭТА, так и влиянием образующихся amino- и карбоксильных групп на реакционную способность соседних нитрильных групп. В результате проведенных исследований были

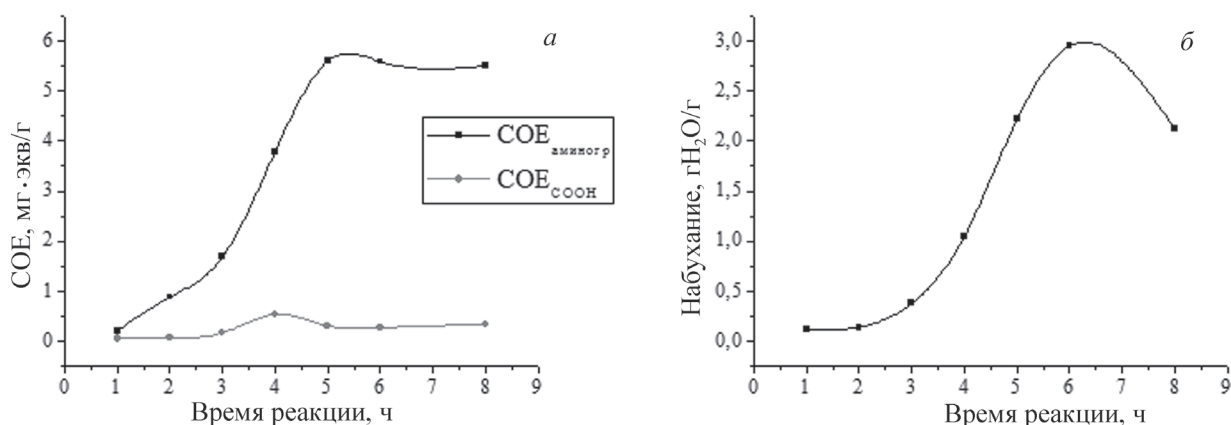


Рис. 2. Зависимость СОВ (а) и набухания (б) аминированных волокон от времени реакции (соотношение ДМДПТА:ДЭТА: $C\equiv N = 0,88:0,051:1$, 20 об.%, $T = 120$ °С)

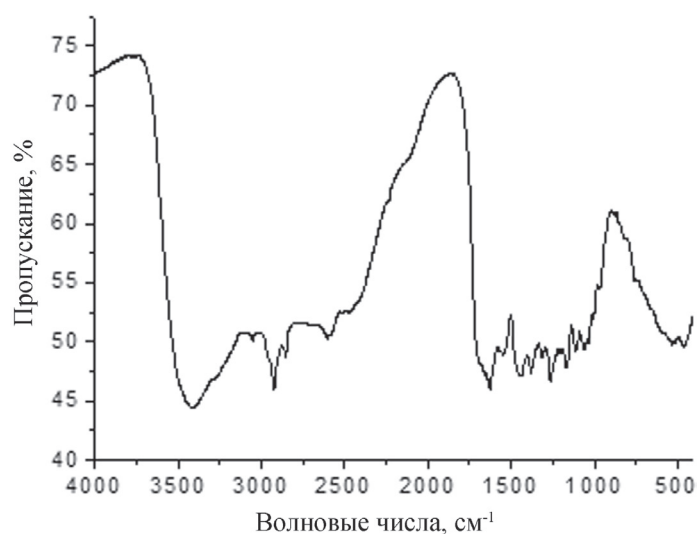
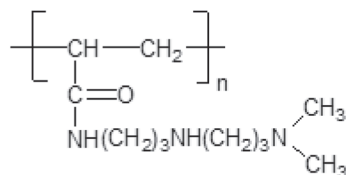


Рис. 3. Инфракрасный спектр волокнистого анионита ($COE_{амин} = 5,51$ мг·экв/г, $COE_{соон} = 0,34$ мг·экв/г)

подобраны оптимальные условия получения анионита аминированием ПАН волокна ДМДПТА: мольное соотношение ДМДПТА : $-C\equiv N = 0,35$, концентрация ДМДПТА в ЭГ – 20%, время протекания реакции аминирования – 5–6 ч.

Исследование структуры полученного анионита методом ИК спектроскопии показало, что спектр (рис. 3) имеет полосы пропускания, характеризующие амидную группу: амид I ($\nu_{C=O}$ и δ_{N-H}) 1626 ± 2 cm^{-1} ; амид II (δ_{N-H}) 1547 ± 4 cm^{-1} ; амид III (δ_{N-H}) 1264 ± 5 cm^{-1} ; и полосы, характеризующие аминогруппу: 3415 cm^{-1} (ν_{N-H}), 1626 cm^{-1} (δ_{N-H}), 1438 cm^{-1} (ν_{N-CH_3}) [10]. Сопоставление данных ИК-спектров, обменной емкости и элементного анализа показывает, что в выбранных условиях реакция аминирования протекает с образованием анионита следующего строения:



Проведено исследование механических характеристик полученных анионитов от величин СОЕ. Полученные результаты исследований приведены в табл. 2. Результаты табл. 2 показывают, что с увеличением значений СОЕ диаметр волокон увеличивается. До СОЕ, равной 3,80 мг·экв/г, диаметр волокон увеличивается на 25%. При дальнейшем аминировании до СОЕ, равной 6,07 мг·экв/г, ширина волокон увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с исходным нитроном.

Таблица 2. Исследование зависимости механических характеристик анионитов от величин обменной емкости

Номер образца	СОЕ по аминогруппам, мг·экв/г	b , мкм	F , сН	ϵ , %	σ , МПа
1	0	22,5 \pm 0,8	9,5 \pm 0,6	38,4 \pm 3,5	480 \pm 48
2	1,69	27,1 \pm 1,5	8,4 \pm 1,1	45,0 \pm 2,9	290 \pm 51
3	3,80	28,1 \pm 2,5	5,1 \pm 0,7	45,4 \pm 6,2	163 \pm 36
4	4,61	38,4 \pm 2,7	3,7 \pm 0,5	45,5 \pm 7,0	64 \pm 13
5	5,35	42,4 \pm 3,5	3,5 \pm 0,6	45,5 \pm 7,9	50 \pm 12
6	6,07	46,6 \pm 4,0	2,6 \pm 0,6	41,6 \pm 9,7	30 \pm 9
7	ФИБАН А-5 4,00	30,0	5,0	37,0	69

Прочность при разрыве волокон существенно падает с ростом обменной емкости. Тем не менее, если сравнить прочность при разрыве полученных анионитов, имеющих СОЕ 3,80 мг·экв/г (табл. 2, № 3), с прочностью анионитов ФИБАН А-5 (табл. 2) практически с такой же СОЕ, то полученный волокнистый ионит имеет прочность в 1,8 раза больше. Не менее важно, что новое волокно вплоть до высоких значений СОЕ сохраняет высокое удлинение при растяжении (ϵ).

Таким образом, разработан новый способ получения волокнистого анионита аминированием ПАН волокна раствором N,N -диметилдипропилен триамина в ЭГ, который позволяет сократить время проведения процесса с 12–17 до 5–6 ч и уменьшить количество используемого ДМДПТА более чем в 2,5 раза.

Литература

1. Волокна с особыми свойствами / Под ред. Л. А. Вольфа. М.: Химия, 1980.
2. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981.
3. Кукушкина Л. Л., Абдулхакова З. З. и др. // Экология и промышленность России. 2001. № 4. С. 9–10.
4. Ратушняк Н. Б., Васильева О. О., Данилова С. Я. и др. // Хим. волокна. 1978. № 2. С. 17–19.
5. Папквер Э. А. Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. К. Е. Перепелкина М.: Химия, 1973. С. 63–89.
6. Филиппович С. Д., Акулич З. И., Шункевич А. А., Грачек В. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 2. С. 81–85.
7. Солдатов В. С., Сергеев Г. И., Марцинкевич Р. В., Шункевич А. А. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64, № 12. С. 2506–2510.

8. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. П. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 144–159.
9. Шункевич А. А. // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов / НАН Беларуси, ИФОХ; под ред. А. В. Бильдюкевича. Минск: Технопринт, 2005. С. 158–189.
10. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.

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

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NEW ANION-EXCHANGE FIBER BASED
ON NITRONE AND N, N-DIMETHYLPROPYLENTRIAMINE**

Summary

A new method for new anion-exchange fibers preparation from nitron in ethylene glycol solution has been developed and their physicochemical and mechanical properties have been investigated. Optimal molar ratio of reagents, concentration of DMDPTA and duration of the reaction have been established. Possibility to produce anion exchangers with exchange capacity comparable to available fibers FIBAN A-5 at low dimethyldipropylenetriamine : C≡N molar ratio has been shown.