

УДК 541.183.12

П. В. НЕСТЕРОНОК, Е. Г. КОСАНДРОВИЧ, Л. Н. ШАЧЕНКОВА, Т. А. КОРШУНОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМФОЛИТОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА***Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

Последствием интенсивной производственной деятельности человека в настоящее время является глобальное ухудшение экологической обстановки, в связи с чем вопросы защиты окружающей среды от техногенного воздействия самые острые. Комплексным решением этих проблем является разработка высокоэффективных процессов очистки водных и воздушных сред с использованием современных сорбционных материалов. Одни из таких материалов – волокнистые иониты, вопросам синтеза, исследования свойств и областей практического применения которых посвящен ряд работ (см., например, обзоры [1–6]). Это обусловлено хорошей кинетикой протекания обменных процессов на волокнах малого диаметра (20–60 мкм), что в свою очередь позволяет организовать сорбционный процесс в тонких слоях (несколько миллиметров), характеризующихся низким гидравлическим сопротивлением очищаемому потоку. В связи с этим поиск новых волокнистых сорбентов и способов их синтеза до сих пор остается актуальным. В настоящей работе представлен новый способ каталитического синтеза волокнистых полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, изучены механические и кислотно-основные свойства полученных ионитов.

**Экспериментальная часть.** *Синтез волокнистых ионитов.* Аминокарбоксовые волокнистые иониты получали высокотемпературным каталитическим аминированием ПАН волокна Нитрон С (сополимер 92,5 % акрилонитрила, 6 % метилакрилата и 1,5 % итаконовой кислоты) толщиной 3,3 dTex, эффективный диаметр филаментов 22 мкм производства Новополоцкого ПО «Полимир» (Беларусь) водными растворами аминов (этилендиамин (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА) или триэтилтетраамин (ТЭТА)), содержащими катализатор – гидроксилламин гидрохлорид ( $\text{GA}\cdot\text{HCl}$ ) [7]. На основе полученных ионитов синтезировали иониты с хелатными (аминоацетатными и аминокетонатными) функциональными группами путем их высокотемпературной обработки водным раствором натриевой соли монохлоруксусной кислоты. После синтеза волокно извлекали из реактора, отмывали водой от избытка реакционного раствора. После этого образец переводили в рабочую ( $\text{H}^+\text{-Cl}^-$ ) ионную форму обработкой 0,5 н. раствором соляной кислоты, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой с контролем по pH (диапазон допустимых значений составлял 3,5–4,5). После отмывки полученное волокно сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянной массы. Влажность материалов определяли гравиметрически по потере массы после высушивания при  $105 \pm 5$  °С.

*Обменная емкость и набухание.* Обменную емкость определяли титриметрически: навеска образца массой 0,2–0,3 г заливалась 20 мл 0,1 н. раствора КОН на фоне 1 н. KCl (катионообменная емкость,  $E_a$ ) или 0,1 н. раствором HCl на фоне 1 н. KCl (анионообменная емкость,  $E_b$ ) и выдерживалась в течение времени, гарантирующего наступление равновесия (~7 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоту раствора и титровали раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотно-основному индикатору (в нашем случае – смешанный индикатор, pH перехода 5,1). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид ионов в образце, вытесняя их 0,5 н. раствором  $\text{KNO}_3$  и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03 н.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии индикатора (дифенилкарбазон).

Обменную емкость рассчитывали из количества титранта, израсходованного на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид ионов в образце. Ошибка в определении  $E_a$  и  $E_b$  за счет операций определения составляет  $\pm 0,05$  м-экв/г. Одновременно проводилось измерение набухания ионитов, выдержанных в растворах для определения катионо- ( $W_a$ ) и анионообменных ( $W_b$ ) емкостей. Значение набухания рассчитывали из разности масс сухого и отцентрифугированного (4000 об/мин, время – 15 мин) волокна.

*Определение механической прочности моноволокон.* Измерение прочностных свойств моноволокон проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 5942 (датчик нагрузки макс. 5 Н).

*Потенциометрическое титрование.* Кислотно-основные свойства ионитов изучены методом потенциометрического титрования, изложенным в работе [8], с использованием многих навесок на фоне 1М КСl. Рабочей формой образцов являлась их  $H^+ - Cl^-$ -форма. Методическое описание процедуры титрования, способ интерпретации полученных результатов и разделения функциональных групп по видам подробно описаны в работе [9].

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 представлены данные о свойствах полученных полиамфолитов (обменная емкость, набухание) при различных условиях синтеза (температура, концентрации реагентов, время реакции).

Т а б л и ц а 1. Свойства и условия получения полиамфолитов, полученных аминированием нитрильных групп ПАН волокна

Номер полиамфолита	$E_a$ , м-экв/г	$E_b$ , м-экв/г	$W_a$ , г H <sub>2</sub> O/г	$W_b$ , г H <sub>2</sub> O/г	Условия синтеза			
					$t$ , ч	$T$ , °С	ГАГ, мас.%	Амин / $C_{амин}$ , мас.%
1	0,2	0,5	0,1	0,1	4,0	95	10,0	– / 0
2	0,2	0,2	0,2	0,1	4,0	95	0,0	ЭДА / 45
3	0,1	0,3	0,1	0,1	4,0	95	0,0	ДЭТА / 45
4	0,1	0,4	0,1	0,2	4,0	95	0,0	ТЭТА / 45
5	0,9	1,9	0,3	0,2	1,5	80	4,5	ЭДА / 45
6	1,7	4,7	1,6	1,8	3,0	80	4,5	ЭДА / 45
7	1,0	1,5	0,2	0,1	0,5	90	4,5	ЭДА / 45
8	1,4	4,5	1,1	0,8	1,0	90	4,5	ЭДА / 45
9	1,9	4,2	1,5	1,9	4,0	95	2,0	ЭДА / 30
10	1,1	1,6	0,2	0,2	3,0	80	4,5	ДЭТА / 45
11	1,9	5,0	0,8	0,7	3,0	90	4,5	ДЭТА / 45
12	1,1	2,0	0,3	0,3	3,0	90	2,2	ДЭТА / 22
13	1,7	5,8	1,0	1,0	3,0	100	4,5	ДЭТА / 45
14	1,5	3,5	0,7	0,8	4,0	95	3,0	ДЭТА / 30
15	0,9	1,1	0,1	0,1	3,0	80	4,5	ТЭТА / 45
16	1,3	3,3	0,4	0,3	3,0	90	4,5	ТЭТА / 45
17	1,5	5,0	0,8	0,7	3,0	100	4,5	ТЭТА / 45
18	1,5	4,0	0,7	0,8	4,5	95	3,0	ТЭТА / 30

Как видно из представленных результатов, варьируя концентрации компонентов реакционной смеси, их соотношение и температуру синтеза можно получать ионообменные материалы с различной емкостью и соотношением между карбоксильной и аминной составляющей обменной емкости. Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать заключение, что добавляемый к реакционной смеси гидроксилламин действует как катализатор. Использование компонентов реакционной смеси по отдельности при высокотемпературной обработке ПАН волокна (образцы № 1–4 в табл. 1) невозможно получить ионообменные материалы с приемлемой обменной емкостью при коротких временах синтеза (не более 4 ч) и невысоких температурах (до 95 °С). Для последующего алкилирования натриевой солью монохлоруксусной кислоты (взятой в количестве двухкратного избытка по отношению к анионообменной емкости обрабатываемого ионита) выбраны образцы № 9, 14 и 18 (см. табл. 1), что обусловлено их высокой обменной емкостью по аминок группам и неплохими механическими характеристиками, которые на данном эта-

пе определялись тактильно. В табл. 2 представлены данные о свойствах полученных хелатных ионитов (обменная емкость, набухание) при различных условиях синтеза (температура, концентрации реагентов, время реакции).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что для всех рассмотренных образцов характерно уменьшение  $E_b$  и резкое увеличение  $E_a$  за первый час реакции алкилирования, сопровождаемый его небольшим ростом при более длительной обработке в пределах около 0,5 м-экв/г независимо от температуры, что свидетельствует о практически полном прохождении реакции в течение часа. При этом температура в изученном интервале (80–100 °С) слабо влияет на обменную емкость получаемых ионитов.

Т а б л и ц а 2. Свойства и условия получения хелатных ионитов, полученных алкилированием образцов ионитов № 9, 14 и 18 (см. табл. 1)

Номер хелатных ионитов	$E_a$ , м-экв/г	$E_b$ , м-экв/г	$W_a$ , г H <sub>2</sub> O/г	$W_b$ , г H <sub>2</sub> O/г	Условия синтеза		
					$t$ , ч	$T$ , °С	Исходный образец
19	4,7	3,1	1,1	2,0	1	80	№ 9
20	5,6	2,3	0,9	1,9	6	80	№ 9
21	5,1	2,9	1,1	2,1	2	90	№ 9
22	5,7	2,2	1,1	2,0	6	90	№ 9
23	5,4	2,7	1,1	2,1	1	100	№ 9
24	5,9	2,6	1,2	2,1	6	100	№ 9
25	3,4	2,6	0,4	0,7	1	80	№ 14
26	3,9	2,2	0,4	0,7	6	80	№ 14
27	3,2	2,8	0,4	0,7	1	90	№ 14
28	3,8	2,2	0,4	0,7	6	90	№ 14
29	3,5	2,5	0,4	0,7	1	100	№ 14
30	3,9	2,4	0,4	0,8	6	100	№ 14
31	3,4	3,5	0,4	0,7	1	80	№ 18
32	3,9	2,9	0,4	0,7	6	80	№ 18
33	2,7	3,0	0,4	0,7	2	90	№ 18
34	3,3	2,2	0,4	0,7	6	90	№ 18
35	4,0	2,8	0,4	0,7	1	100	№ 18
36	4,1	2,3	0,4	0,7	6	100	№ 18

Измерена механическая прочность моноволокон оптимальных образцов синтезированных ионитов (полиамфолиты № 9, 14, 18 (табл. 1) и хелатные иониты на их основе № 22, 28, 34 (табл. 2)). Результаты измерений представлены в табл. 3 и свидетельствуют о том, что исходные аминированные полиамфолиты обладают меньшей прочностью, но большей эластичностью по сравнению с их алкилированными модификациями.

Т а б л и ц а 3. Механические свойства моноволокон полученных ионитов (прочность и относительное удлинение при разрыве)

Образец	Нагрузка при разрыве, сН	Удлинение при разрыве, %
Полиамфолит № 9 (табл. 1)	3,8	37
Хелатник № 22 (табл. 2)	–	–
Полиамфолит № 14 (табл. 1)	5,8	40
Хелатник № 28 (табл. 2)	6,7	25
Полиамфолит № 18 (табл. 1)	3,6	19
Хелатник № 34 (табл. 2)	3,8	18

Кривые потенциметрического титрования (КПТ) ионитов относятся к числу наиболее важных первичных характеристик ионитов, позволяющие охарактеризовать кислотно-основные свойства имеющихся в полимере функциональных групп. В связи с этим для полиамфолитов (образцы № 9, 14, 18 в табл. 1) и трех синтезированных на их основе оптимальных хелатных ионитов (образцы № 22, 28, 34 в табл. 2) такие кривые были получены (рис. 1).

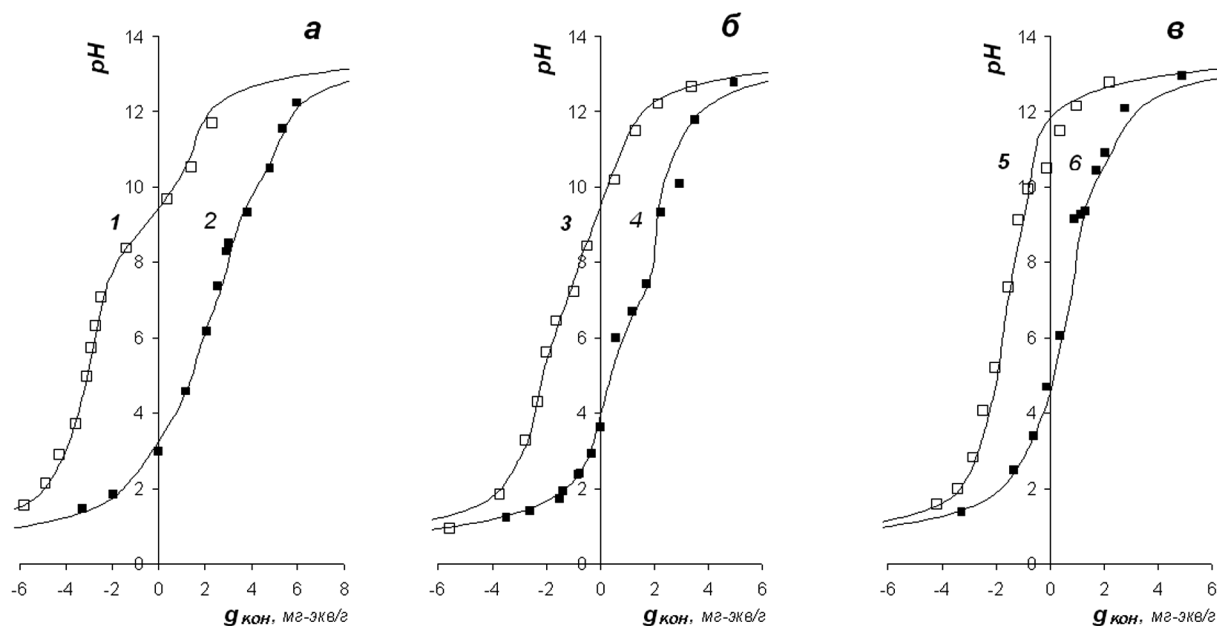


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов и хелатных ионитов на их основе (символы – экспериментальные точки; линии – расчетные кривые с параметрами, указанными в табл. 4): 1 – полиамфолит № 9 (табл. 1); 2 – его алкилированная форма № 22 (табл. 2); 3 – полиамфолит № 14 (табл. 1); 4 – его алкилированная форма № 28 (табл. 2); 5 – полиамфолит № 18 (табл. 1); 6 – его алкилированная форма № 34 (табл. 2)

Во всех случаях КПТ характеризуются малым числом точек перегиба, что не позволяет определить области нейтрализации для каждого индивидуального вида групп и соответственно определить количество таких групп и их кислотную силу. Поэтому, согласно предложенной в работе [9] методике, наряду с измерением pH равновесного раствора в каждой точке титрования было определено содержание ионов фонового электролита ( $K^+$  и  $Cl^-$ ) в фазе ионита. Зависимость количества сорбированных ионов хлора от pH отражает процесс нейтрализации анионообменных групп полиамфолита, а ионов калия – катионообменных групп. При анализе каждой из зависимостей в отдельности представляется возможным определить количество видов ионогенных групп каждого типа и оценить их параметры кислотности. Анализ данных и выбор оптимальной модели параметров кислотности ионита был проведен с помощью разработанной нами для этих целей компьютерной программы. Результаты определения характеристик кислотно-основных свойств исследованных полиамфолитов приведены в табл. 4.

На примере полиамфолита № 9 (табл. 1) и затем хелатного ионита на его основе № 22 (табл. 2) рассмотрим подробно схему нахождения параметров кислотности. Вначале анализируем вид КПТ полиамфолита № 9 (рис. 1, а, экспериментальные точки 1). На ней две вертикальные точки перегиба (точки эквивалентности) pH 7,5 и 11 ограничивают область, где можно было бы выделить отдельный вид ионогенных групп с емкостью немногим более 3 м-экв/г. В интервале pH 1,0–7,5 нет явных горизонтальных перегибов, но за счет большой ширины интервала можно допустить, что здесь происходит нейтрализация двух различных видов ионогенных групп. На участке кривой выше pH 11 нет оснований предполагать наличия нейтрализации обменных групп ионита.

В результате на КПТ полиамфолита № 9 просматривается всего три вида ионогенных групп, для одной из которых может быть определена емкость. При этом отнесение групп по катионо- или анионообменному типу исходя из КПТ сделать невозможно.

Далее рассмотрим данные по сорбции полиамфолитом ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  в зависимости от pH равновесного раствора, представленные символами на рис. 2, а. Зависимость сорбции ионов калия (рис. 2, а, кривая  $K^+$ ) имеет простую форму. Горизонтальных перегибов нет, по вертикальному перегибу можно дать лишь усредненную характеристику кислотным свойствам всех катио-

Т а б л и ц а 4. Параметры кислотности полиамфолитов № 9, 14 и 18 (табл. 1) и хелатных ионитов на их основе № 22, 28, 34 (табл. 2)

Образец	Номер группы	Тип обмена	E	pK	dpk
Образец № 9 (табл. 1)	1	An	1,20	3,00	0,50
	2	An	0,87	5,40	1,00
	3	An	2,30	8,73	1,00
	4	Kt	1,24	9,20	1,00
	5	Kt	0,80	10,80	0,60
Образец № 22 (табл. 2)	1	An	1,00	1,00	0,30
	2	An	0,75	3,00	1,00
	3	Kt	2,00	3,50	1,00
	4	Kt	1,60	6,00	1,00
	5	Kt	2,43	10,10	1,00
Образец № 14 (табл. 1)	1	An	0,93	2,87	0,30
	2	An	1,50	6,17	1,60
	3	An	0,72	9,05	1,10
	4	Kt	0,59	8,89	1,10
	5	Kt	0,86	11,13	0,40
Образец № 28 (табл. 2)	1	An	1,15	1,80	0,30
	2	An	0,45	5,75	1,50
	3	Kt	0,85	3,85	1,50
	4	Kt	1,25	6,85	0,50
	5	Kt	1,60	11,20	1,20
Образец № 18 (табл. 1)	1	An	2,05	1,40	0,50
	2	An	0,78	4,15	1,00
	3	An	0,82	7,80	1,60
	4	Kt	0,40	10,00	1,00
	5	Kt	0,80	12,08	0,50
Образец № 34 (табл. 2)	1	An	0,85	1,00	1,00
	2	An	1,25	3,20	1,00
	3	Kt	0,40	3,50	1,00
	4	Kt	0,80	6,40	1,00
	5	Kt	1,70	10,70	1,00

нообменных групп. В системе координат функций  $G_{(K, Cl)} = f(pH)$  точкам эквивалентности соответствуют горизонтальные перегибы кривой. Зависимость сорбции ионов хлора (рис. 2а, кривая  $Cl^-$ ) имеет два таких перегиба при pH 4 и 7, что указывает на три вида анионообменных групп. Начало нейтрализации катионообменных групп (pH≈7) совпадает со второй точкой эквивалентности и депротонизация третьего вида наиболее сильных аминогрупп в интервале значений pH 7–11 происходит одновременно с нейтрализацией карбоксильных групп. Половина карбоксильных групп от общего количества по обменной емкости титруется после pH 11. Этим объясняется наличие точки перегиба при pH 11 на КПТ, однако напрямую из этого не следует, что все катионообменные группы по кислотной силе можно разделить на два вида.

На этом этапе анализа в полиамфолите удастся выявить четыре вида групп. В интервале pH 1,0–7,5 подтверждено наличие двух групп. Определен их анионообменный тип. Найдено положение точки эквивалентности между ними: pH 4. Показано, что на участке pH 7,5–11,0 титруется не один вид групп, а происходит одновременно нейтрализация как катионообменных групп, так и одного из видов аминогрупп. Обнаружено, что перегиб на КПТ при pH 11 не совпадает с окончанием титрования амфолита.

На следующем этапе с применением компьютерного анализа можно более точно определить общее количество видов ионогенных групп и их параметры кислотности. На основании положения точек перегиба зависимости  $G_{(Cl)} = f(pH)$  для аминогрупп полиамфолита № 9 были подобраны три набора параметров кислотности и по параметрам рассчитана кривая сорбции  $Cl^-$  в зависимости от pH равновесного раствора. Рассчитанная кривая  $G_{(Cl)} = f(pH)$  и экспериментальные точки

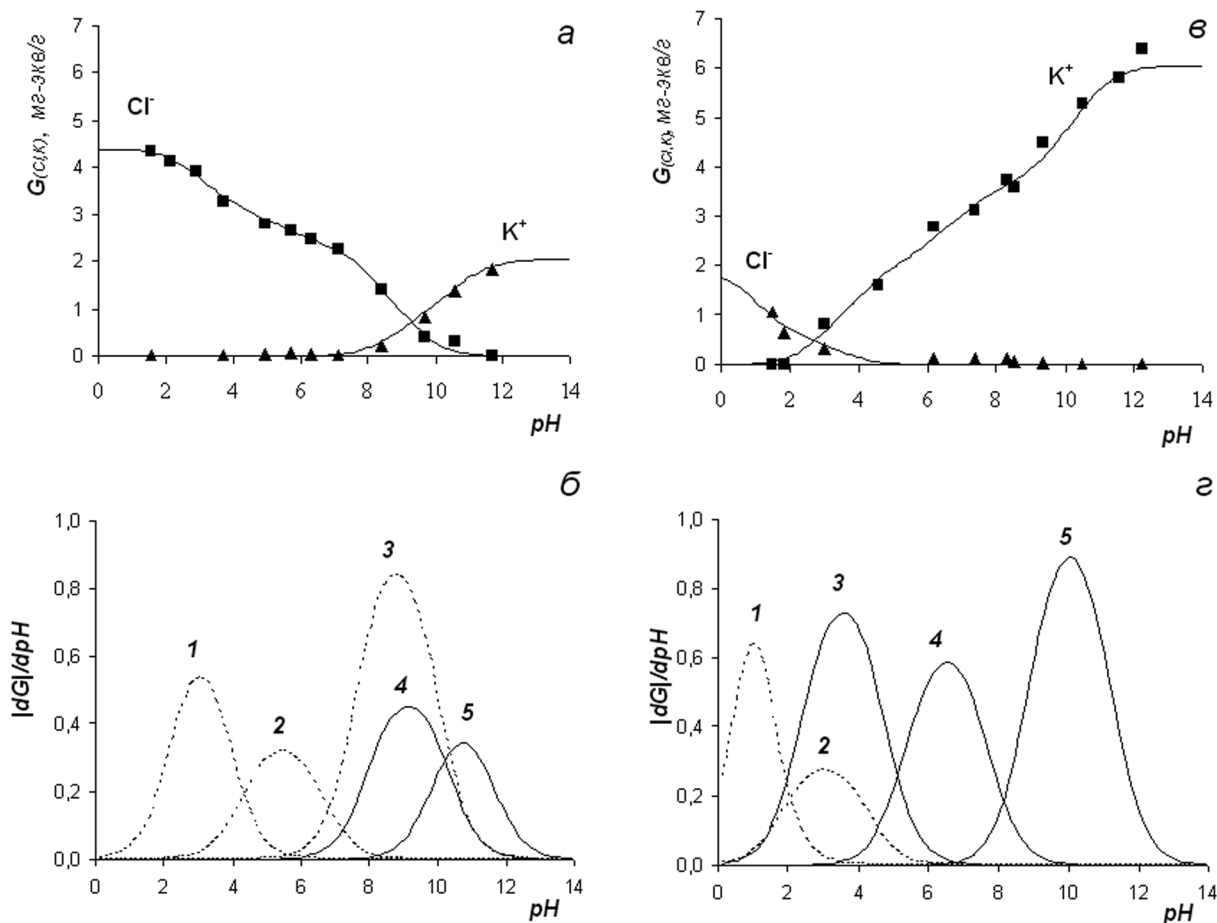


Рис. 2. Зависимость количества поглощенных ионов фонового электролита от pH равновесного раствора для амфолита № 9 (а и б) и его алкилированной формы (в и г). Символы – экспериментальные точки, кривые рассчитаны по параметрам кислотности, приведенным в табл. 4; а и в – интегральные, б и г – дифференциальные кривые (пунктирная линия – анионообменные группы; сплошная линия – катионообменные группы) титрования индивидуальных групп

(рис. 2, а) хорошо согласуются. Необходимости в учете дополнительных групп нет. Описать кривую сорбции  $\text{K}^+$  с помощью одного вида групп по кислотности не удастся. Требуется два набора параметров. Кислотность этих групп по  $pK$  различается не столь существенно, чтобы образовать видимую точку перегиба, однако на необходимость двух групп указывает широкий общий интервал нейтрализации – более 5 единиц pH.

Таким образом, в полиамфолите № 9 выявлено 5 различных видов ионогенных групп – 3 анионо- и 2 катионообменные. На рис. 2, б представлены рассчитанные по параметрам кислотности дифференциальные кривые титрования отдельных групп. Вид КПТ ионита легко интерпретируется из вклада каждой группы, положения и ширины титрования относительно шкалы pH. При титровании полное совмещение области нейтрализации аминокруппы 3 и карбоксильной группы 4 не позволяет их различить на КПТ. Они воспринимаются как одна ионогенная группа. Карбоксильную группу 5 также не удастся выделить по КПТ. При титровании она существенно перекрывается с группами 3 и 4. Это обстоятельство приводит к тому, что точка эквивалентности pH 7,5 на КПТ отделяет область нейтрализации взаимоперекрывающихся зон титрования групп 3, 4, 5 от области нейтрализации аминокрупп 1 и 2.

Полиамфолит № 9 после алкилирования аминокрупп натриевой солью монохлоруксусной кислоты потерял почти половину анионообменной емкости и значительно увеличил карбоксильную емкость (образцы № 9 и 22 в табл. 1 и 2). При такой высокой общей обменной емкости и существенной диспропорции ее распределения между  $E_a$  и  $E_b$ , КПТ (рис. 1, а, экспериментальные



точки 2) практически не имеет заметных точек перегиба, пригодных для выявления индивидуальных групп. Обычно в литературе такого вида данные потенциометрии полиамфолитов никак не интерпретируются [10].

Между тем число отдельных видов ионогенных групп и их кислотность можно установить исходя из данных по сорбции ионов  $G_{(Cl)}=f(pH)$ ,  $G_{(K)}=f(pH)$  (рис. 2, в), описывающих процесс титрования. Сорбция полиамфолитом ионов  $K^+$  охватывает практически всю шкалу pH, тогда как десорбция ионов  $Cl^-$  имеет узкий интервал. Основная часть ионов хлора десорбируется при pH ниже 2, остаточное количество – до pH 4. Поэтому можно допустить наличие в амфолите двух видов аминогрупп титрующихся как сильные кислоты, что соответствует очень слабым основаниям. Зависимость сорбции ионов калия (рис. 2, в, кривая  $K^+$ ) имеет явный горизонтальный перегиб при  $pH > 8$ , отделяющий от остальных очень слабые при титровании карбоксильные группы. В широкой области нейтрализации pH 1–8 есть менее выраженный горизонтальный перегиб ( $pH \approx 5,0$ ), указывающий на наличие еще двух видов карбоксильных групп. Общее количество видов ионогенных групп в образце № 22 не менее пяти, из них 2 анионо- и 3 катионообменные. Разложение с помощью компьютерной программы кривых сорбции ионов на процессы для групп различной кислотности и последующая реконструкция КПТ показала, что учет большего числа групп для описания потенциометрического титрования ионита не требуется. Параметры кислотности приведены в табл. 4.

Рассчитанные по параметрам кислотности дифференциальные кривые титрования отдельных групп образца № 22 (рис. 2, з) показывают, что процессы нейтрализации групп 1–5 перекрываясь, равномерно покрывают весь диапазон pH, что соответствует гладкой, монотонной кривой титрования амфолита.

Сопоставим дифференциальные кривые титрования индивидуальных ионообменных групп (рис. 2, б и з) исходного полиамфолита и алкилированного ионита на его основе. В алкилированном ионите по сравнению с исходным полностью исчезли анионообменные группы 2, 3 и карбоксильные группы 4 (рис. 2, б), появилась новая анионообменная группа в сильнокислой области и два новых вида карбоксильных групп (рис. 2, з, кривые 1, 3, 4). Модификацию амфолита проводили с целью создания хелатного ионита. Согласно литературным данным [11] по потенциометрии хелатных ионитов с известной диацетатной структурой (Dowex A-1 и аналоги других производителей), при титровании кислотой происходит протонирование аминогруппы в области низких значений  $pH < 3$ , а нейтрализация карбоксильных групп – при pH 3 и 9. В нашем случае при алкилировании исходного полиамфолита ожидается образование похожих хелатных структурных единиц. К сожалению, не представляется возможным исследование структуры синтезированного ионита прямыми методами. Между тем по данным потенциометрии свойства образца № 22 и хелатных ионитов типа Dowex A-1 схожи:

- после алкилирования наблюдается значительное увеличение по сравнению с исходным амфолитом содержания слабокислотных групп с  $pK_a = 10$  и образование нового вида относительно сильнокислотных карбоксильных групп  $pK_a = 3,5$ ;

- протолитические свойства аминогрупп алкилированного образца (очень слабые основания с  $pK_b < 11$ ) соответствуют азоту хелатных аминокетатных ионитов;

- алкилированный образец имеет равное количество (по 2 м-экв/г) сильных карбоксильных групп с  $pK_a = 3,5$  и очень слабых анионообменных групп с  $pK_b < 11$ .

Параметры кислотности, найденные для других пар «исходный полиамфолит – хелатный ионит на его основе», в целом имеют те же закономерности. Независимо от типа полиамина, использованного при аминировании ПАН волокна, анионообменные группы ионитов имеют схожие параметры кислотности. По кислотным свойствам их можно разделить на три вида: аминогруппа с  $pK_a \approx 9$ , титрующаяся совместно с карбоксильными группами, и две слабые аминогруппы с  $pK_a$  3 и 6. Образующиеся при аминировании ПАН волокна карбоксильные группы обладают слабой кислотностью. Имеются два вида таких групп с небольшой разницей по  $pK_a$  и областью нейтрализации, расположенной выше pH 8. После алкилирования в полиамфолитах исчезают совместно титрующиеся ионогенные группы с  $pK_a \approx 9$ , появляется значительное количество сильных карбоксильных групп с  $pK_a \approx 3,5$  и сопоставимый с ними по емкости вид очень слабых анионообменных групп с  $pK_a < 2$ .

**Заключение.** Новым способом высокотемпературного аминирования нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна получены аниониты с различной емкостью и соотношением между карбоксильной и аминной составляющей обменной емкости. Установлено, что добавляемый к реакционной смеси гидроксиламин действует как катализатор. Это следует из того, что использование компонентов реакционной смеси по отдельности при высокотемпературной обработке ПАН волокна не позволяет получить ионообменные материалы с приемлемой обменной емкостью при коротких временах синтеза (не более 4 ч) и невысоких температурах (до 95 °С).

Последующее алкилирование натриевой солью монохлоруксусной кислоты полученных оптимальных образцов полиамфолитов позволило получить хелатные иониты с аминокетатными и аминодиакетатными функциональными группами. Установлено, что реакция алкилирования практически нацело проходит за первый час. Дальнейшее увеличение времени обработки сопровождается небольшим ростом катионообменной емкости (в пределах около 0,5 м-экв/г) независимо от температуры. При этом температура в изученном интервале (80–100 °С) слабо влияет на обменную емкость получаемых ионитов.

Определена механическая прочность моноволокон полученных ионитов. Установлено, что исходные аминированные полиамфолиты обладают меньшей прочностью, но большей эластичностью по сравнению с их алкилированными модификациями.

Используя данные о сорбции полиамфолитом катиона и аниона титранта установлено, что полученные полиамфолиты в каждом случае имеют не менее пяти различных видов ионогенных групп. Аминокетатные волокнистые иониты, полученные аминированием ПАН волокна полиаминами в присутствии гидроксиламина гидрохлорида в качестве катализатора, имеют высокую анионообменную емкость, распределенную между тремя видами групп с  $pK_a$  приблизительно равными 3, 6 и 9. Катионообменная емкость представлена двумя видами слабых, скорее всего, образующих внутрисолевые ассоциаты, карбоксильных групп с  $pK_a$  около 9 и 11. Алкилированные полиамфолиты обладают всеми признаками хелатных ионитов аминокетатной структуры, так как содержат сильнокислотные карбоксильные группы с  $pK_a$  не выше 3,5 и сопоставимые с ними количества слабокислотных аминных и карбоксильных групп.

## Литература

1. Druzhinina T. V., Nazar'ina L. A. // Fibre Chemistry. 1999. Vol. 31, N 4. P. 252–262.
2. Kotze M. H. // J. of the minerals, metals and materials society. 1992. May. P. 46–50.
3. Zverev M. P. // Fibre Chemistry. 1993. Vol. 25, N 6. P. 498–504.
4. Zverev M. P. // Fibre Chemistry. 2002. Vol. 34, N 6. P. 456–465.
5. Soldatov V. S. // Solvent extraction and ion exchange. Vol. 26. P. 457–513.
6. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers / Chapter 9 of the book «Ion exchange technology I: theory and materials», Inamuddin and Mohammad Luqman Eds. Springer: United Kingdom, 2012. P. 299–371.
7. Патент РБ 15904.
8. Soldatov V. S. // React. and Funct. Polym. 1998. N38. P. 73–112.
9. Нестеронюк П. В., Солдатов В. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 31–36.
10. Лысенко А. А., Асташкина В. О., Емец Л. В., Вольф А. Л. // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 10. С. 2287–2293.
11. Szabadka O. // Talanta. 1982. Vol. 29. P. 177–181.

P. V. NESTERONOK, E. G. KOSANDROVICH, L. N. SHACHENKOVA, T. A. KORSHUNOVA

## CATALYTIC METHOD FOR SYNTHESIS OF POLYAMPHOLYTES FROM (POLY)ACRYLONITRILE FIBER

### Summary

Fibrous amino carboxylic ion exchangers with different anionic and cationic exchange capacity have been prepared by a new method of the high-temperature catalytic amination of the PAN fiber nitrile groups. Chelating ion exchangers with aminodiacetic functional groups has been obtained from these ion exchangers by alkylation reaction. Mechanical properties of monofilaments of obtained materials have been studied. Acid-base properties for each functional group type of the synthesized ion exchangers have been determined by the earlier proposed method.