

УДК 677.494.7-13.001.57

ХЕМОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ

Перевалова Е.А., Бутов Г.М., Иванкина О.М., Киба А.А.

ГОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал)

Волгоградский государственный технический университет, Волжский, e-mail: vht@volpi.ru

Целью исследования было получение хемосорбентов на основе поликапроамида (ПКА), обладающих хемосорбционной активностью как по отношению к анионам, так и к катионам, и изучение свойств полученных сополимеров. Синтезирован ряд привитых сополимеров ПКА, содержащих в привитых цепях наряду с фрагментами полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) фрагменты одного из мономеров: глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММАК). Модифицированное волокно характеризуется высокой статической обменной емкостью ($2,8\text{--}3,2 \text{ мг}\cdot\text{кв}\cdot\text{г}^{-1}$) по анионам, что придает ПКА хемосорбционные свойства в отношении газов кислого характера. Статическая обменная емкость по катионам для данных образцов составила $2,5\text{--}3,0 \text{ мг}\cdot\text{экв}\cdot\text{г}^{-1}$. Сорбционная активность полученных ПСП обеспечивает высокую степень извлечения ионов меди (II) из растворов. Незначительное ухудшение физико-механических характеристик модифицированных волокон не препятствует их дальнейшей переработке и эксплуатации.

Ключевые слова: хемосорбенты, привитая полимеризация, сополимеры поликапроамида, привитые сополимеры

HEMOSORBENTS ON THE BASIS OF POLIKAPROAMID: SYNTHESIS AND STUDYING

Perevalova E.A., Butov G.M., Ivankina O.M., Kiba A.A.

Volzhsky Public Educational Institution polytechnical institute (branch)

of the Volgograd State Technical University, Volzhsky, e-mail: vht@volpi.ru

Receiving the hemisorbents on the basis of a polikaproamid (PKA) possessing hemisorbtsonny activity both in relation to anions, and to cations, and studying of properties of the received copolymers was a research objective. A number of the imparted PKA copolymers containing in the imparted chains along with fragments of a polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA), fragments of one of monomers is synthesized: глицидилметакрилат (GMA), metakrilovy acid (IAC), vinyl-acetic ester (VA), methylmethacrylate (MMAK). The modified fiber is characterized by the high static exchange capacity ($2,8\text{--}3,2 \text{ mg}\cdot\text{kv}\cdot\text{g}^{-1}$) on anions that gives PKA hemisorbtsonny properties concerning gases of sour character. Static exchange capacity on cations for these samples made $2,5\text{--}3,0 \text{ mg}\cdot\text{kv}\cdot\text{g}^{-1}$. Sorption activity of the received PSP provide high extent of extraction of ions of copper (II) of solutions. Insignificant deterioration of physicochemical characteristics of the modified fibers doesn't interfere with their further processing and operation.

Keywords: hemisorbent, the imparted polymerization, copolymers of a polikaproamid, the imparted copolymers

Волокнистые сорбционные материалы достаточно широко используются для решения экологических проблем, в частности для очистки различных сред. Применение полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет проводить процессы очистки с высокой эффективностью, что обусловлено целым рядом технических и экологических преимуществ: по сравнению с гранулированными сорбентами волокна обладают значительно более развитой поверхностью, что обеспечивает доступ реагентов к их активным центрам; в отличие от пространственных полимеров, которыми являются синтетические гранулированные иониты, волокна, будучи построены из линейных или разветвленных макромолекул, проявляют лучшую способность к набуханию.

Для качественной очистки сред эти материалы должны обладать достаточно высоким значением статической обменной емкости (СОЕ) и хорошими физико-меха-

ническими показателями для устойчивости при длительной эксплуатации.

Цель исследования. Одним из направлений получения хемосорбционных волокон является химическая модификация известных волокон, в частности поликапроамидного (ПКА), путем синтеза привитых сополимеров (ПСП). Это направление перспективно для изменения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера, придавая известным ранее соединениям новые свойства. Для инициирования исходного волокна используют окислительно-восстановительные системы (ОВС), состоящие из ионов металлов переменной валентности и H_2O_2 . Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является низкая энергия активации – $50,1\text{--}83,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

Используя данный подход, ранее авторы получили ПКА волокно, модифицированное прививкой полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА). Модифицированное волокно, в отличие от исходного ПКА, содержит третичный атом азота, способный к хемосорбции. Волокно, полученное по данному способу, отличается высоким количеством ПСП (до 65–70%) и характеризуется высокой статической обменной емкостью (2,8–3,2 мг-кв·г⁻¹), что придает ПКА волокну хемосорбционные свойства в отношении газов кислого характера [3, 4, 6]. Было также установлено, что процесс привитой полимеризации в данном случае не сопровождается образованием гомополимера, что значительно облегчает технологическую реализацию процесса [9].

Целью данного исследования является получение хемосорбентов на основе модифицированного поликапроамида, обладающих хемосорбционной активностью как по отношению к анионам, так и к катионам, а также изучение свойств полученных сополимеров.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали штапельное поликапроамидное волокно, модифицированное прививкой ПДМАЭМА, с одинаковым содержанием последнего в привитых цепях.

Исходное волокно массой 1 грамм помещали в термостатированную колбу с обратным холодильником и обрабатывали 0,015–0,01% водным раство-

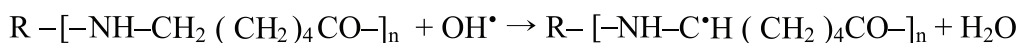
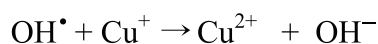
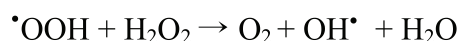
ром медного купороса и пероксида водорода с расчетом, чтобы концентрация пероксида водорода в смеси составила 0,03–0,21% от реакционной массы. Обработку проводили при температуре 22–70°C.

Активированное таким образом волокно тщательно промывали водой для удаления избытка пероксида водорода и сульфата меди, после промывки волокно отжимали. После этого активированное волокно обрабатывали 10–40% водородным раствором мономера в термостатированной колбе с обратным холодильником в течение 20–120 минут при температуре 20–80°C. В качестве прививаемых мономеров были использованы: глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММАК). По окончании прививки полимер отмывали от мономера проточной водой в течение 15 мин.

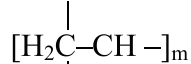
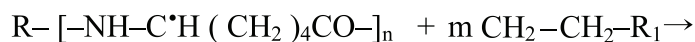
Наличие гомополимера определяли путем обработки привитых сополимеров этанолом в аппарате Сокслета. Промытое волокно сушили и затем взвешивали.

Результаты исследования и их обсуждение

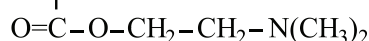
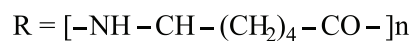
С целью расширения области применения полученного хемосорбента нами были синтезированы ПСП, содержащие в привитых цепях кроме фрагментов ПДМАЭМА (60–62% от массы исходного волокна), также фрагменты различных мономеров винилового ряда. Иницирование ПКА с помощью окислительно-восстановительной системы, состоящей из ионов меди (II) и пероксида водорода, протекает по схеме:



Активирование и рост привитой цепи осуществляется по углеродному атому, находящемуся в α -положении к группе NH амидной связи в ПКА.



где



На основании полученных опытных данных были изучены закономерности процесса привитой полимеризации и влияние некоторых параметров на выход ПСП. Исследование процесса проводили при различных концентрациях растворов меди (II), H_2O_2 и мономеров, варьировали время и температуру процессов инициирования и непосредственно привитой полимеризации. Эти исследования позволили нам в дальнейшем создать математическую модель данного процесса и провести оптимизацию с целью определения наиболее эффективных технологических параметров процесса [7].

В результате исследований было установлено, что на стадии инициирования при увеличении температуры с 20 до 60°C количество ПСП увеличивается, дальнейшее увеличение температуры практически не оказывает влияния на количество ПСП. Увеличение концентрации ионов меди свыше 0,05 моль/л нецелесообразно из-за усложнения десорбции ионов меди в процессе промывке волокна.

Разложение гидропероксидных групп ПКА в присутствии ионов меди протекает с высокой скоростью, но процесс лимитируется диффузией ионов меди. Проведенные исследования показали, что обработки волокна ОВС в течение 30 мин достаточно для активации ПКА и дальнейшее увеличение его не приводит к росту количества ПСП.

Оптимальная концентрация раствора H_2O_2 – оказалась 0,56 моль/л, дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода затрудняет его удаление из реакционной массы, что может привести к нежелательной реакции гомополимеризации.

При увеличении концентрации мономера до 1,3 моль/л наблюдается увеличение количества ПСП. Увеличение времени привитой полимеризации более 50 мин нецелесообразно, т.к. это не оказывает заметного влияния на количество ПСП.

Увеличение температуры привитой полимеризации свыше 70°C приводит к снижению количества ПСП из-за протекания преимущественно процесса гомополимеризации ГМА, что значительно снижает эффективность процесса прививки.

Выбранные условия проведения инициирования и привитой полимеризации [7] позволили получить модифицированный ПКА с различным содержанием ПСП и исключить протекание нежелательной побочной реакции гомополимеризации мономера [1, 2, 8]. Для дальнейших исследований были отобраны образцы с одинаковым содержанием ПСП (25–30%). Статическая обменная емкость по катионам для данных образцов составила 2,5–3,0 мг·экв/г.

Для оценки эффективности использования полученных сополимеров в качестве хемосорбционного материала из модифицированного волокна различного состава были изготовлены фильтрующие элементы путем переработки волокна в иглопробивной материал, толщиной 1,2 см и плотностью упаковки волокон 0,15 г/см³. Сорбционные свойства полученных волокнистых материалов изучались на модельных растворах, содержащих 1 г/л ионов меди (II) (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что основное количество исследуемого компонента извлекается за 50 мин и дальнейшее увеличение продолжительности сорбции не оказывает существенного влияния на извлечение ионов меди из раствора.

Модифицированное волокно, содержащее в привитых цепях фрагменты ГМА, является более эффективным хемосорбентом по отношению к ионам меди, чем волокно, модифицированное МАК, ММАК, ВА. В дальнейшем будет изучена хемосорбционная активность полученных сополимеров по отношению к катионам других металлов.

Таблица 1

Сорбционные свойства полученных сополимеров

Время сорбции, мин	Эффективность очистки хемосорбентами различного состава, %			
	ПКА-МАК	ПКА-ММАК	ПКА-ВА	ПКА-ГМА
10	32	33	18	60
20	48	50	36	80
30	58	58	40	86
40	65	64	43	90
50	67	68	46	93
60	68	70	48	94
70	68	70	48	94

Влияние продолжительности эксплуатации хемосорбента на свойства модифицированного волокна

Модифицированное ПКА волокно, содержащее 30–35% ПСП			
Свойства	Исходное	После 20 циклов сорбция – регенерация	После 30 циклов сорбция – регенерация
СОЕ, мг-экв·г ⁻¹	3,0	3,0	3,0
Прочность при растяжении, сН·текс ⁻¹	25,2	25,1	25,1
Устойчивость к истиранию, циклов	29,2	29,2	29,0
Разрывное удлинение, %	78	78	76

Устойчивость хемосорбентов при длительной эксплуатации изучали по методикам, принятым в материаловедении. Важной характеристикой, определяющей работоспособность хемосорбента, является изменение статической обменной емкости ПСП, а также механических свойств в циклах сорбция – десорбция. Регенерацию хемосорбента проводили 2% водным раствором HCl. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в течение 20–30 циклов сорбция – регенерация не наблюдается изменения не только СОЕ, но и механических свойств волокна, что свидетельствует об их высокой устойчивости к регенерирующим агентам (табл. 2).

Неизменное значение СОЕ в циклах сорбция – регенерация еще раз доказывает, что ПСП не содержит гомополимера, который вымывается в циклах сорбция – десорбция, что должно приводить к уменьшению статической обменной емкости.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что химическая модификация поликапроамидного волокна незначительно ухудшает его физико-механические показатели, химическую и атмосферную стойкость волокна и его в дальнейшем можно перерабатывать в нетканые или иные материалы.

Заключение

Получены хемосорбенты на основе поликапроамида, обладающие сорбционной активностью по отношению не только к анионам, но и к катионам. Установлено, что полученные материалы обеспечивают высокую степень извлечения сорбируемых

компонентов. Незначительное ухудшение физико-механических характеристик модифицированных волокон не препятствует их дальнейшей переработке и эксплуатации.

Список литературы

1. Изучение реакции привитой полимеризации поликапроамида и винилацетата / А.А. Киба, О.В. Стеценко, Е.А. Первалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 103.
2. Киба, А.А. Один из способов использования отходов поликапроамидного производства / А.А. Киба, Е.А. Первалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 102–103.
3. Пат. RU 2217443 С2. Способ получения привитого сополимера поликапроамида / Первалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М., Леденев С.М. – 27.11.2003.
4. Первалова, Е.А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна / Е.А. Первалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев // Журнал прикладной химии. – СПб., 2004. – т. 77, Вып. 1. – С. 148–151.
5. Первалова, Е.А. Изучение привитой сополимеризации поликапроамида и глицидилового эфира метакриловой кислоты в присутствии различных иницирующих систем / Е.А. Первалова, Г.М. Бутов, А.Д. Воронина // Современные наукоёмкие технологии. – 2010. – № 5. – С. 90–92.
6. Первалова, Е.А. Интенсификация процесса получения привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата / Е.А. Первалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сборн. науч. трудов / ВолгГТУ. – Волгоград, 2003. – С. 165–171.
7. Синтез привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата: математическое моделирование и оптимизация технологического процесса / Е.А. Первалова, Г.М. Бутов, А.Е. Годенко, В.Ф. Желтобрюхов // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 4. – С. 26–28.
8. Стеценко О.В. Изучение сорбционной активности привитых сополимеров на основе поликапроамида / О.В. Стеценко, Е.А. Первалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 84.
9. Стеценко О.В. Разработка методов синтеза хемосорбентов на основе поликапроамида / О.В. Стеценко, Е.А. Первалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 84–85.