

УДК 678.02:66.097

РАЗДЕЛЬНОЕ ВВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ КАК СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА И ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Карамышева Л.Е., Перевалова Е.А.

Волжский политехнический институт, филиал Волгоградского государственного технического университета, Волжский, e-mail: vlz18@yandex.ru

Работа посвящена изучению процесса химической модификации поликапроамидного волокна с целью придания ему хемосорбционных свойств, а именно стадии инициирования исходного полимера. В качестве прививаемого мономера использовали диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА), содержащий третичный атом азота, способный к хемосорбции. Для увеличения количества привитого сополимера рассмотрен метод инициирования с последовательным введением компонентов окислительно-восстановительной системы $Cu^{2+}-H_2O_2$. Изучены закономерности такого инициирования и вероятная схема протекания процесса активации исходного полимера. Данный метод инициирования позволяет увеличить содержания привитых фрагментов в модифицированном волокне до 70–75% и получить хемосорбционный материал с высокой статической обменной емкостью (3,0–3,6 мг · экв/г).

Ключевые слова: химическая модификация полимера, иницирующая система, хемосорбент, привитые сополимеры поликапроамида

SEPARATE INTRODUCTION OF COMPONENTS OF THE INITIATING SYSTEM AS THE WAY OF THE INTENSIFICATION OF PROCESS OF RECEIVING THE IMPARTED POLIKAPRAMID AND DIMETILAMINOETILMETAKRILAT'S COPOLYMERS

Karamysheva L.E., Perevalova E.A.

Volzsky polytechnical institute, branch of the Volgograd state technical university, Volzsky, e-mail: vlz18@yandex.ru

Work is devoted to studying of process of chemical modification of polikaproamidny fiber for the purpose of giving to it the hemosorbtsionnykh of properties, namely stages of initiation of initial polymer. As the imparted monomer used диметиламиноэтилметакрилат (DMAEMA), the containing tertiary atom of nitrogen capable to a hemosorbtion. For increase in amount of the imparted copolymer the initiation method with consecutive introduction of components of oxidation-reduction system $Cu^{2+}-H_2O_2$ is considered. Regularities of such initiation and the probable scheme of course of process of activation of initial polymer are studied. This method of initiation allows to increase the maintenance of the imparted fragments in the modified fiber to 70–75% and to receive hemosorbtsionny material with a high static exchange capacity (3,0–3,6 mg/g).

Keywords: chemical modification of polymer, the initiating system, хемосорбент, the imparted copolymers of a polikaproamid

Целенаправленное изменение химических, физических и специальных свойств известных высокомолекулярных соединений является перспективным направлением создания широкого ассортимента полимерных материалов различного назначения. Одним из основных направлений, позволяющих изменять свойства полимеров, является метод химической модификации высокомолекулярных соединений, путём синтеза привитых сополимеров (ПСП) различного состава.

Методы привитой полимеризации широко используются для модификации синтетических волокон и пленок и создания на их основе новых волокнистых сорбентов и мембран, для улучшения потребительских свойств химических волокон. Получение привитых сополимеров является одним

из способов утилизации отходов при производстве различных полимеров, искусственных и синтетических волокон [1]. Кроме того, данный метод позволяет решить и некоторые экологические проблемы, связанные с загрязнением воздушного и водного бассейнов газовыми выбросами и продуктами, содержащимися в сточных водах предприятий, если модифицированные полимеры обладают сорбционной активностью. Поэтому проблема модифицирования материалов из синтетических волокон продолжает оставаться актуальной, как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Синтез привитых сополимеров дает возможность сочетать в одной макромолекуле полимерные последовательности весьма разнообразных по свойствам высокомолекулярных соединений – карбоцепных и гете-

роцепных, гидрофобных и гидрофильных, гибких и жестких, регулярных и нерегулярных, природных и синтетических.

Модификация известных, в том числе и волокнистых, материалов, как правило, носит прикладной характер и значительно расширяет области применения волокон, в том числе и в качестве полимерных сорбентов для очистки различных сред [2–5]. Практическая ценность таких волокон определяется также тем, что они могут работать одновременно и как механические фильтрующие элементы, и, при наличии определенных функциональных групп, как хемосорбционные материалы.

В качестве полимера основной макроцепи в исследованиях применялся полиакриламид (ПАА). Хемосорбционные свойства ПАА волокну можно придать путем введения в боковую цепь макромолекулы третичного атома азота, т.е. модификацией исходного ПАА волокна прививкой диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА). ПСП, содержащие фрагменты ДМАЭМА, благодаря наличию аминогруппы при взаимодействии с кислотами образуют соли, с алкилгалогенидами – четвертичные аммониевые соли.

В результате химической модификации полиакриламидного волокна изменяется комплекс физико-химических свойств исходного полимера. Меняются такие свойства как, атмосферостойкость, адгезия, жесткость, термоустойчивость, химическая стабильность, стойкость к воздействию микроорганизмов, электрические и механические. Руководствуясь методом привитой полимеризации, достигается максимальное сохранение структуры исходного полимера, сохраняется регулярность строения основной полимерной цепи, а привитые цепи распределяются по поверхности модифицируемого волокна. Подобные микроблоки привитого полимера на поверхности полиакриламида способствуют повышению сцепляемости между волокнами и, как следствие, упрощают дальнейшую переработку модифицированного полимера.

Радикальная привитая полимеризация к полимерам, инициируемая с поверхности твердой фазы, представляет собой сложный процесс, состоящий из следующих стадий: образование активных центров на полимере; диффузия мономера; зарождение (фиксация) и рост привитой цепи. Исследования показывают, что стадия образования активных центров на полимере крайне важна. От количества таких центров напрямую зависит достижение поставленных целей –

получение модифицированного полимера с высоким содержанием привитых цепей.

С целью получения эффективного хемосорбента на основе полиакриламида были изучены основные закономерности процесса привитой полимеризации ПАА и ДМАЭМА с использованием окислительно-восстановительной системы (ОВС) $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$.

Принцип действия ОВС состоит в том, что при протекании реакций генерируются радикалы, которые используются для иницирования радикальной полимеризации. Энергия активации образования радикалов составляет 50–84 кДж/моль, вместо 146 кДж/моль для процесса термического распада таких источников свободных радикалов, как пероксиды, вследствие чего ОВС могут быть использованы при более низких температурах (0–50°C), чем соединения, генерирующие свободные радикалы при термическом разложении [6]. Химическое иницирование является наиболее эффективным способом иницирования радикальной полимеризации. При использовании химических инициаторов происходит образование свободных радикалов, природа которых зависит от структуры применяемого инициатора и механизма его распада.

Химическая природа инициатора имеет большое значение. С одной стороны, он может иницировать полимеризацию мономера с образованием макрорадикалов. Эти радикалы затем могут атаковать основной полимер, в результате чего в нем возникнут активные центры, на которых будет протекать реакция прививки. С другой стороны, при распаде инициатора могут образовываться радикалы, непосредственно иницирующие привитую сополимеризацию. Радикалы, образующиеся при распаде инициатора, вместо того чтобы иницировать полимеризацию мономера, непосредственно атакуют основную цепь находящуюся в реакционной среде полимера и отрывают от нее атом водорода или какой-то другой атом. В результате возникает активный центр, на котором протекает реакция прививки.

Одним из компонентов иницирующей системы является пероксид водорода. Именно H_2O_2 служит источником радикалов, разложение пероксида водорода происходит непосредственно на полимере, что создает благоприятные условия для проведения реакции. В зависимости от второго компонента ОВС пероксид водорода может быть либо восстановителем, либо окислителем. В использованной в проведенных исследовани-

ях иницирующей системе $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ пероксид водорода является восстановителем.

Проведённые исследования показали, что применение данной системы позволяет увеличить количество привитого полимера в волокне до 45–50% от массы исходного волокна и обеспечить изготовление хемосорбционного материала с статической ёмкостью (СОЕ) $\sim 2,0$ мг·экв/г.

Для защиты органов дыхания от газов кислого характера такая величина СОЕ является недостаточной. Оптимальным значением СОЕ для данного вида привитых сополимеров (ПСП) является 3,0 – 3,5 мг·экв/г, что соответствует 65 – 70% содержанию ПДМАЭМА в модифицированном волокне.

Увеличить количество ПСП путем повышения концентрации растворов H_2O_2 и Cu^{2+} оказалось невозможным. Как показали исследования при дальнейшем увеличении концентраций компонентов иницирующей ОВС количество ПСП не менялось. Кроме того, при слишком большой концентрации H_2O_2 значительно затрудняется процесс удаления компонентов иницирующей системы при промывке волокна, что в дальнейшем снижает эффективность привитой полимеризации из-за протекания нежелательной реакции гомополимеризации мономера.

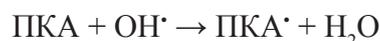
Избыточное содержание ионов металлов в волокне (свыше 10^{-2} % от массы волокна) приводит к окраске волокна. Также это затрудняет удаление ионов металлов при промывке волокна, что в дальнейшем приводит к снижению скорости реакции полимеризации из-за ингибирования процесса роста цепи в результате взаимодействия макрорадикалов с ионами металлов.

Изучая процесс иницирования, было установлено, что после реакции ионов Cu^{2+} с H_2O_2 происходит инактивация ионов меди и они не способны иницировать распад гидропероксидных групп ПКА волокна, которые неизбежно образуются при хранении волокна (в количестве порядка 10^{-3} % от массы волокна), в следствии окисления кислородом воздуха. Исследование рабочих растворов показало, что ионы меди после реакции с H_2O_2 находятся в них в связанном состоянии в виде комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})_2$ (гидроксида тетрааквамеди II). Проведенные качественные реакции на несвязанные ионы меди с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексацианоферратом II калия) дали отрицательный результат. Попытка получить характерные снежинко-подобные желто-зеленые кристаллы $\text{Cu}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (тетрароданомеркурата II меди) при обработке

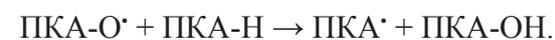
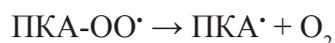
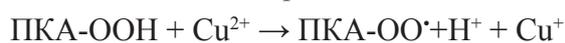
подкисленного уксусной кислотой рабочего раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (тетрароданомеркуратом II аммония) тоже не дали положительного результата. Это доказывает, что ионы меди в растворе находятся в связанном состоянии и не могут иницировать разложения гидропероксидных групп ПКА.

Увеличить количество ПСП удалось отдельным введением компонентов иницирующей системы, т.е. дозировкой H_2O_2 в реакционную массу через некоторое время после начала обработки ПКА волокна раствором Cu^{2+} [7].

При таком способе иницирования волокна реакционноспособными становятся не только участки макромолекул ПКА, содержащие гидропероксидные группы, но и участки макромолекул, не подвергшиеся влиянию кислорода воздуха. Такого результата не удается добиться при одновременном введении Cu^{2+} и H_2O_2 . В этом случае реакция в первую очередь происходит между компонентами окислительно-восстановительной системы, что приводит к активации только участков молекул ПКА, не содержащих пероксидных групп:



Если в реакционную массу сначала вводить ионы меди, то они дополнительно иницируют пероксидированные участки макромолекул ПКА, увеличивая таким образом количество “очагов” прививки по схеме:



Исследования влияния времени дозировки и иницирования показали, что наилучшие результаты достигаются при добавлении пероксида водорода через 5 минут после начала обработки полиакрамоамида раствором, содержащим Cu^{2+} [6].

Проведённые кинетические исследования позволили оценить влияние каждого из технологических параметров – температуры, времени проведения процессов иницирования, концентраций растворов Cu^{2+} , H_2O_2 – на процесс привитой полимеризации и установить целесообразные промежутки изменения их [8].

В результате были установлены следующие закономерности процесса инициирования: концентрация ионов меди в растворе должна быть 0,007 – 0,01 моль/л; концентрация H_2O_2 должна составлять при этом 0,05 – 0,06 моль/л, но, по технологическим причинам, не более 0,1 моль/л, так как при избыточном содержании пероксида водорода затрудняется его удаление из реакционной массы, что может привести к нежелательной реакции гомополимеризации мономера; температура процесса не должна превышать 25 – 30°C; общая продолжительность инициирования составляет 50 – 55 мин.

Проведенные исследования показали, что раздельное введение компонентов ОВС позволяет увеличить количество ПСП еще на 20–25 % и достигнуть 70 – 75 % содержания ПСП в волокне. Модифицированное ПКА волокно, полученное с применением раздельного введения компонентов ОВС, обладает $COE \sim 3,0 - 3,6$ мг·экв/г, что является достаточным для применения его в качестве хемосорбента [9]. Причем, полученный хемосорбент волокнистой природы обладает большей удельной поверхностью по сравнению с гранулированными ионообменными материалами, и может применяться в различных формах: комплексная нить, пряжа, ткань, нетканый материал, что создает условия для рационального аппаратного оформления сорбционных процессов.

Список литературы

1. Перевалова, Е.А. Изучение реакции привитой полимеризации поликапроамида и винилацетата [Электронный ресурс] / Е.А. Перевалова, О.В. Стеценко, А.А. Киба // 13-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский, 27–28 янв. 2014 г.): сб. тез. докл. В 2 ч. Ч. 1 / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 238–239.
2. Стеценко О.В., Перевалова Е.А., Бутов Г.М. Изучение сорбционной активности привитых сополимеров на основе поликапроамида // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 84–84.
3. Киба А.А., Перевалова Е.А., Бутов Г.М. Один из способов использования отходов поликапроамидного производства // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7–2. – С. 102–103.
4. Сокол А.М., Перевалова Е.А., Бутов Г.М. Особенности сорбции ионов меди (II) хемосорбентом на основе поликапроамида // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 3–4. – С. 568–568.
5. Перевалова Е.А., Бутов Г.М., Иванкина О.М., Киба А.А. Хемосорбенты на основе поликапроамида: синтез и изучение // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 2. – С. 57–60.
6. Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. № 1. – С. 148–151.
7. Черемисин А.А., Перевалова Е.А. Интенсификация процесса получения хемосорбентов на основе поликапроамида // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3–3. – С. 477.
8. Перевалова Е.А., Бутов Г.М., Годенко А.Е., Желтобрюхов В.Ф. Синтез привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата: математическое моделирование и оптимизация технологического процесса // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 4. – С. 26–28.
9. Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М. Интенсификация процесса получения привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата В сборнике: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов // Сборник научных трудов. – Волгоград. – 2003. – С. 165–171.