На правах рукописи

ЖИГАЛОВ ИГОРЬ БОРИСОВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ С НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

Специальность 02.00.06
«Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА-2005

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор — Дружинина Т.В.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
профессор — Измайлов Б.А.

кандидат технических наук — Матвеев Д.В.

Ведущая организация: — Саратовский государственный технический университет

Защита состоится «17» марта 2005г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.139.01 в Московском государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Малая Калужская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

Автореферат разослан «15» февраля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
доктор химических наук — Зубкова Н.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Потребность в высокоэффективных сорбентах для очистки промышленных газовоздушных выбросов, сточных вод, аналитической практики, средств мониторинга окружающей среды определяет необходимость расширения ассортимента сорбционно-активных полимеров. Обострение экологической обстановки способствует сохранению устойчивого интереса к подобным материалам многоцелевого назначения и определяет актуальность проведения исследований в области синтеза новых типов сорбционно-активных производных полимеров. Ценные свойства таких материалов определяются не только химическим строением полимеров, но и особенностями структуры, в свою очередь зависящей от условий ее образования как в процессе химических превращений, так и в процессе формирования самого полимерного материала.

Перспективными исходными полимерными материалами для этих целей является особый класс разветвленных полимеров — привитые сополимеры, содержащие высокореакционноспособные эпоксидные группы, а функционально-активными модификаторами - арил(гетарил)гидразины и гидразиды карбоновых кислот, которые благодаря наличию полярных группировок способны образовывать координационные связи с ионами металлов.

Данная диссертационная работа выполнялась в соответствии с проектом МНТПП № 203 «Химические технологии» (раздел 2 «Общая химическая технология») научно-технической программы «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники».

Целью работы является установление закономерностей ранее не описанной реакции взаимодействия гидразинпроизводных ароматического и гетероциклического рядов и аминов с эпоксидными группами полиглицидилметакрилата на примере привитых сополимеров поликапроамид-полиглицидилметакрилат (ПКА-ПГМА), поливиниловый спирт-полиглицидилметакрилат (ПВС-ПГМА) и нахождение условий получения новых типов сорбционно-активных полимеров.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- изучить реакцию взаимодействия азотсодержащих ароматических и гетероциклических аминопроизводных с эпоксидными группами на модельных системах с использованием низкомолекулярного эпоксида,
- исследовать основные закономерности макромолекулярной реакции взаимодействия азотсодержащих ароматических и гетероциклических соединений с эпоксидными группами привитого полиглицидилметакрилата,
- с помощью математических моделей описать макрокинетику реакции взаимодействия азотсодержащих соединений ароматического и гетероциклического строения с эпоксидными группами привитых сополимеров, содержащих полиглицидилметакрилат,
- определить условия получения на их основе волокнистых хемосорбентов и оценить их сорбционные свойства.

Методы исследования. При выполнении экспериментальной части диссертационной работы были использованы химические и физические методы исследования (химико-аналитический, тонкослойная хроматография,

ИК-сдектроскопия, протонный магнитный резонанс, хромато-масс-спектрометрия) и математическое моделирование (модифицированный квазистационарный метод).

Научная новизна работы

- Впервые осуществлен синтез продуктов взаимодействия 2-(бутоксиметил)эпоксида с п-нитрофенилгидразином; методами хромато-масс-спектрометрии и протонного магнитного резонанса установлено протекание реакции с участием $-NH_2$ и -NH-групп и получение смеси двух региоизомеров 1-бутокси-3-[Л"-(4-нитро-фенил)-гидразино]-пропан-2-ола и 1-бутокси-3-[Л'-(4-нитро-фенил)-гидразино]-пропан-2-ола.
- При взаимодействии привитых сополимеров, содержащих привитые цепи полиглицидилметакрилата, с гидразинпроизводными ароматического и гетероциклического строения и гидроксиэтиламином получены новые полифункциональные азотистые производные полимерных эпоксидов с комплексообразующими свойствами.
- Выявлена высокая скорость установления сорбционного равновесия при улавливании ионов меди, обусловленная поверхностным распределением сорбционно-активных групп функциональных азотсодержащих модификаторов на волокне.

Практическое значение результатов

- Разработаны методы получения нового состава волокнистых хемосорбентов на основе привитых сополимеров, содержащих полиглицидилметакрилат, со статической обменной емкостью по HCl на уровне 0,36-0,41 ммоль/г и 1,4-1,7 ммоль/г.
- На основании оценки сорбционных свойств по отношению к ионам меди полученные новые сорбционно-активные полимеры можно рекомендовать для химико-аналитических целей в системах экологического экспресс мониторинга окружающей среды.

Апробация результатов работы. Результаты работы были доложены на Международной студенческой конференции «Развитие, окружающая среда, химическая инженерия», Иваново, 2000, Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2002), Москва, 2002, Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Композит-2004), Саратов, 2004.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, доклад и тезисы докладов на 3 научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа содержит введение, литературный обзор, посвященный основным закономерностям химических превращений эпоксидных групп, а также методам получения и свойствам гетероциклических производных гидразинов и гидразидов карбоновых кислот, методическую часть, экспериментальный раздел, выводы, список литературы (118 наименований). Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 23 рисунка.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Реакции азотсодержащих ароматических аминопроизводных с низкомолекулярными эпоксидами

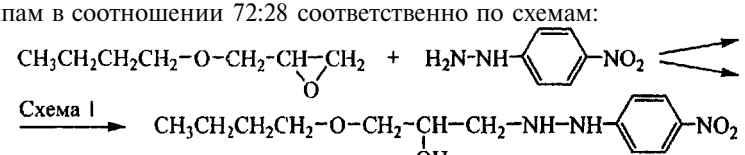
С помощью поисковой системы STN (глубина поиска - с 1957 г.) установлено, что в основном химические свойства производных гидразина касаются их взаимодействия с галогенопроизводными углеводородов различной структуры, а также образования и дальнейших превращений гидразонов, полученных по реакции с кетонами или соединениями со сложноэфирной группировкой. Продуктов взаимодействия их с эпоксидными группами не выявлено.

С целью установления возможности протекания полимераналогичных превращений эпоксидных групп полимеров с функционально-активными азотсодержащими соединениями ароматического и гетероциклического строения на первом этапе исследований изучена реакция на примере модельной системы и-нитрофенилгидразина (и-НФГ) и 2-(бутоксиметил)эпоксида. Проведение реакции в растворе обеспечивало создание более благоприятных условий для взаимодействия эпоксидных групп с функциональными группами и-нитрофенилгидразина.

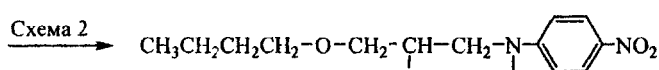
Реакцию проводили при температуре 25°С в растворе ацетона при эквимольном соотношении реагентов в течение 2 часов. По окончании реакции отгоняли растворитель на вакуумно-роторном испарителе, а выделившийся осадок сушили на воздухе и кристаллизовали из смеси этанол-вода в соотношении 1,6:1. Выход целевого продукта составил 54%.

Продолжительность реакции и чистоту продукта контролировали методом тонкослойной хроматографии (до исчезновения в реакционной смеси исходных компонентов) на пластинах "Silufol Uv-254". В качестве элюента использовали смесь хлороформ - этанол в соотношении 5:1. Проявление пластин проводили в парах иода.

Согласно данным хромато-масс-спектрометрии и протонного магнитного резонанса, продукт реакции и-нитрофенилгидразина с 2-(бутоксиметил)эпоксидом представляет смесь двух региоизомеров, полученных путем взаимодействия *п-НФГ* с 2-(бутоксиметил)эпоксидом по $-NH_2$ и -NH-группам в соотношении 72:28 соответственно по схемам:



1-бутокси-3-[*N'-(*4-нитро-фенил*)-*гидразино]-пропан-2-ол



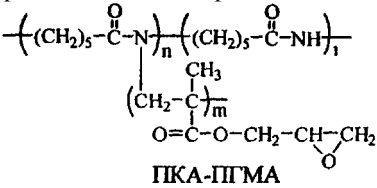
1-бутокси-3-[*N-(*4-нитро-фенил*)-*гидразино]-пропан-2-ол

Согласно данным элементного анализа продукты реакции содержат: С-54,95%; Н-7,58%; N-14,60%; О-22,25%, что указывает на образование соединения общей формулы - $C_{13}H_{21}N_3O_4$.

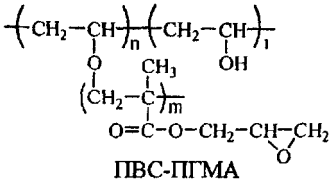
2. Синтез функционально-активных арил(гетарил)производных привитых сополимеров, содержащих полиглицидилметакрилат

Протекание реакции я-нитрофенилгидразина с низкомолекулярным эпоксидом предопределило проведение аналогичных исследований с использованием полимерных эпоксидов с целью получения сорбционно-активных полимеров с функциональными производными азотистых ароматических и гетероциклических соединений.

При исследовании закономерностей реакции полимераналогичных превращений эпоксидных групп полимеров при действии азотсодержащих ароматических и гетероциклических соединений использовали привитые сополимеры поливинилового спирта и поликапроамида, содержащие полиглицидилметакрилат. Получение привитых сополимеров осуществляли по реакции радикальной прививочной полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы $Си^{+}$ - H_2O_2, обеспечивающей высокую конверсию глицидилметакрилата (96%) и эффективность прививки (98%). В работе использованы привитые сополимеры ПКА-ПГМА и ПВС-ПГМА, содержащие 44% привитого полиглицидилметакрилата (13,4% эпоксидных групп). В общем виде привитые сополимеры имеют следующее строение:

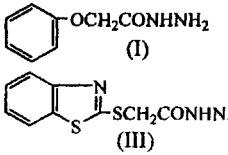


ПКА-ПГМА



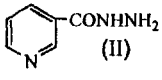
ПВС-ПГМА

В качестве функционально-активных азотсодержащих ароматических и гетероциклических соединений использовали я-нитрофенилгидразин и гидразиды феноксиуксусной кислоты (I), никотиновой кислоты (II), и-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил) пропионовой кислоты (IV), предоставленные профессором Келаревым В.И

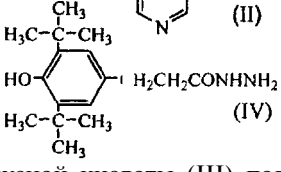


(I)

(III)

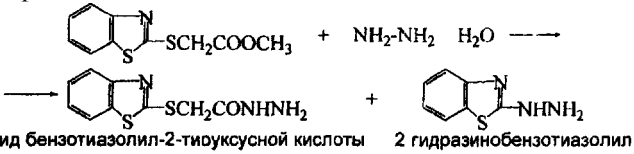


(II)



(IV)

Гидразид бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты (III) получали по реакции ацилирования гидразина метиловым эфиром бензолил-2-тиоуксусной кислоты, которая протекает в общем виде по схеме



Гидразид бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты 2 гидразинобензотиазолил

Так как, наряду с основным продуктом возможно образование побочного - 2-гидразинобензотиазола за счет конкурентного гидразинолиза связи Het-S в исходном метиловом эфире бензолил-2-тиоуксусной кислоты, что осложняет процесс выделения и очистки гидразида бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты, нами была использована методика, описанная проф. Келаревым, которая исключает образование даже следов 2-гидразинобензотиазола в реакционной среде. Выход целевого продукта составил 76%, температура плавления синтезированного гидразида бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты 185-186,5°С, которая соответствует температуре плавления описанного в литературе аналогичного соединения. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol Uv-254 в хлороформе с проявлением в парах иода. Образование гидразида бензотиазолил-2-тиоуксусной кислоты и отсутствие в реакционной среде по окончании реакции побочного продукта подтверждено данными хромато-масс-спектрометрии, препаративной жидкостной хроматографии и протонного магнитного резонанса.

Чтобы сохранить волокнистую форму модифицированных волокон реакцию взаимодействия привитого ПГМА с производными гидразина проводили в гетерогенных условиях. Процесс полимераналогичных превращений контролировали по данным ИК-спектроскопии и содержанию аминного азота в продуктах реакции, который определяли химико-аналитическим методом.

При переходе от реакции и-НФГ с низкомолекулярным 2-(бутоксиметил)эпоксидом к гетерогенной реакции с полимерными эпоксидами возникла необходимость изменения условий её проведения, поскольку в условиях, принятых для модельной системы, реакция не протекает.

Исходя из растворимости w-НФГ, число растворителей было ограничено использованием ацетона и диметилформамида (ДМФА), способствующих к тому же набуханию привитого сополимера. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

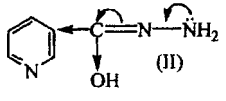
Таблица 1-Влияние условий реакции на содержание аминного азота в продуктах полимераналогичных превращений привитого сополимера ПКА-ПГМА

t, °С	Соотношение эпоксидных групп и *п*-НФГ	$N_{ам}$		Конверсия эпоксидных групп, %
		%	ммоль/г	
50	1:2	0,68*	0,49*	23*
		0,71	0,51	24
60	1:2	0,72	0,51	24
70	1:2	0,78	0,56	26
80	1:2	0,8	0,57	27
80	1:1	0,68	0,49	23
80	1:4	0,82	0,59	28
80	1:8	0,82	0,59	28

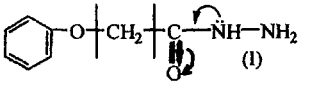
Условия реакции: τ – 1 час; растворитель – ДМФА (*– ацетон).

Варьирование в широких пределах условий реакции (температуры, растворителя, продолжительности и соотношения эпоксидных групп сополимера и и-НФГ) не привело к существенному изменению конверсии эпоксидных групп и, как следствие, содержанию аминного азота в продуктах реакции (0,68-0,8%). Следует отметить, что вследствие гетерогенности процесса и стерических затруднений достигнутая конверсия эпоксидных групп в реакции полимераналогичных превращений привитых сополимеров при действии я-НФГ примерно в два раза ниже, чем выход продукта в его реакции с низкомолекулярньш эпоксидом. Кроме того, реакция полимераналогичных превращений с участием и-НФГ заканчивается уже через 15 мин., тогда как в растворе (см. раздел 1) её продолжительность составляет 2 часа.

При исследовании полимераналогичных превращений при действии гидразидов (I-III) было установлено, что реакция с гидразидом никотиновой кислоты в среде ДМФА протекает с более высокой начальной скоростью (в два раза) по сравнению с проведением её в водной среде, что связано, с одной стороны, с увеличением коэффициента диффузии ($D_{ДМФА}=4{,}1\cdot10^{-12}$ м^2/с, $D_{H_2O}=1{,}1\cdot10^{-12}$ м^2/с), а с другой стороны, с повышением нуклеофильности гидразида в апротонном растворителе. Из анализа данных табл. 2 следует, что влияние строения гидразидов карбоновых кислот в реакции с полимерными эпоксидами отмечается только на начальной стадии и выражается в изменении скорости реакции. Так, скорость реакции гидразида никотиновой кислоты (II) с эпоксидными группами полимера существенно ниже, чем с гидразидами феноксиуксусной (I) и (бензотиазолил-2-тио) уксусной (III) кислот. Эго может быть обусловлено снижением нуклеофильности NH_2-группы в гидразиде (II) с изменением её электронной плотности за счет образования таутомерной структуры молекулы в связи с влиянием пиридинового кольца.


(II)

В молекулах гидразидов (I) и (III) влияние оксифенильного и тиобензотиазолильного фрагментов на атомы азота гидразидной группы снижается вследствие обрыва системы сопряженных связей на метиленовых группах данных соединений.


(I)

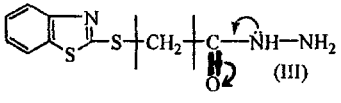
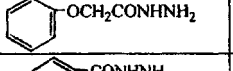
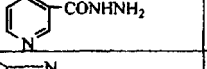
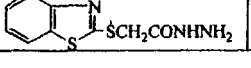

(III)

Таблица 2-Кинетические характеристики макромолекулярной реакции в цепях привитого сополимера ПКА - ПГМА при действии гидразидов кислот ароматического и гетероциклического строения в растворе ДМФА

Строение соединения	Время реакции, мин.	$V_{нач}\cdot10^5$ моль/л·с	$N_{ам}$	
			%	ммоль/г
	20	2,4	0,5	0,36
	10	1,8	0,34	0,24
	10	3,9	0,43	0,31

Кинетические исследования показали, что реакции полимераналогичных превращений ПГМА при действии гидразидов кислот (I-III) протекают в течение 10-20 мин (табл. 2, рис. 1). Относительно небольшую продолжительность макромолекулярной реакции можно объяснить протеканием полимераналогичных превращений в поверхностных слоях полимерной матрицы вследствие больших размеров молекул соединений (I-III). Количество введенных сорбционно-активных групп в продуктах реакции не превышает 0,5%. В тоже время, при использовании гидразингидрата в сравнимых условиях их содержание повышается до 0,8% из чего следует, что гидразиды (I-III) менее активны в реакции с эпоксидными группами привитого ПГМА, чем гидразин. Несмотря на более низкую реакционную способность гидразидов и проведение процесса полимераналогичных превращений в твердой фазе полимера степень превращения эпоксидных групп находится на уровне 17 %.

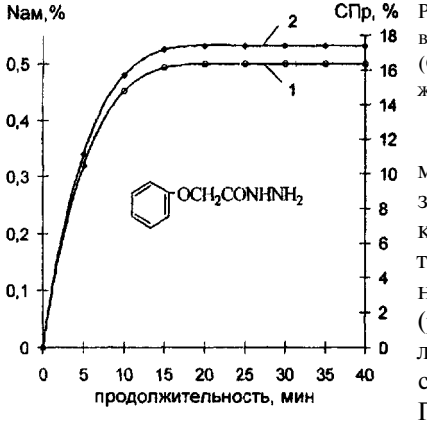


Рис. 1 Изменение содержания аминного азота (1) в продуктах реакции и степени превращения (СПр) эпоксидных групп ПГМА (2) от продолжительности процесса

В ИК-спектрах привитого сополимера ПВС-ПГМА, обработанного гидразидами никотиновой и феноксиуксусной кислоты, уменьшается относительная интенсивность полос поглощения, характерных для эпоксидных групп (792-908 см), (рис. 2 кривые 2, 3), по сравнению с аналогичными полосами поглощения в ИК-спектре исходного привитого сополимера ПВС-ПГМА, что указывает на их участие в реакции с исследуемыми гидразидами арил(гетарил) карбоновых кислот.

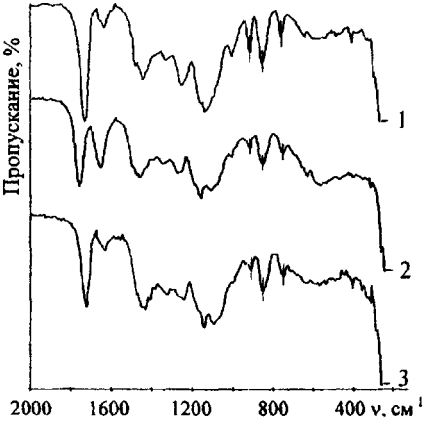
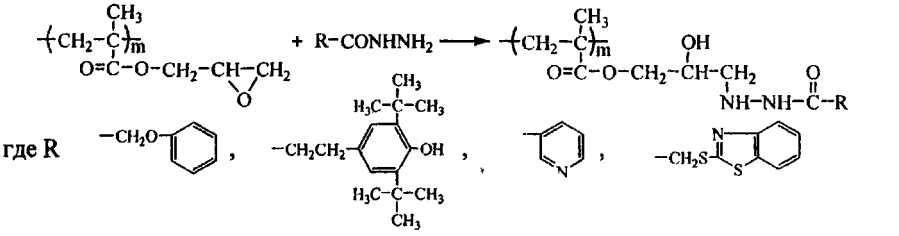


Рис.2 ИК-спектры исходного привитого сополимера ПВС-ПГМА (1) и обработанного гидразидом никотиновой (2) и феноксиуксусной (3) кислот.

Наличие в структуре гидразидов карбонильной группы, участвующей в п-сопряжении и резко понижающей электронную плотность на атоме азота NH-группы, практически исключает возможность нуклеофильной атаки этой группы в реакции с эпоксидными группами полимеров. Отсюда следует, что в реакции с эпоксидными группами привитых цепей полиглицидилметакрилата участвуют в основном -ЫНг группы гидразидов по схеме:



Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые производные привитых сополимеров ПКА-ПГМА и ПВС-Г1ГМА, содержащие сорбционно-активные группы арил(гетарил)гидразинов и гидразидов.

3. Математическое описание кинетики реакции эпоксидных групп привитого сополимера ПКА-ПГМА с гидразидами арил(гетарил) карбоновых кислот

Для математического описания кинетики реакции гидразидов (I-III) с эпоксидными группами привитого сополимера ПКА-ПГМА использовали модифицированный квазистационарный метод, развитый в работах Франко-Каменецкого применительно к химическим процессам, в основе расчетов которого положено уравнение для молекулярной диффузии с учетом скорости химической реакции и равенства диффузионного потока в реакционной среде.

$$\frac{W}{Wp} = \frac{1}{1+(\sigma/\tau)^n}, \qquad (1)$$

где W и W_p применительно к изучаемому процессу - содержание аминного азота в продуктах полимераналогичных превращений соответственно в текущий момент времени и по окончании реакции; **σ** — характеристическая константа процесса $(\sigma=D/\pi k^2)$; D - коэффициент диффузии нуклеофильного реагента; **к** - константа скорости реакции; т - текущее время реакции.

В результате проведенных расчетов для исследуемых процессов (реакция гидразидов (I-III) с эпоксидными группами полимера) была получена функциональная зависимость в виде аналитических выражений (уравнения 2):

для гидразида (I) для гидразида (II) для гидразида (III)

$$\frac{W}{Wp_I} = \frac{1}{\left(\frac{1.06}{\tau}\right)^{1.3}+1} \qquad \frac{W}{Wp_{II}} = \frac{1}{\left(\frac{1.3}{\tau}\right)^{1.3}+1} \qquad \frac{W}{Wp_{III}} = \frac{1}{\left(\frac{0.5}{\tau}\right)^{1.3}+1} \qquad (2)$$

По отношению к максимально достигнутому значению содержания аминного азота по реакции полимераналогичных превращений зависимость W = f (т) приобретает вид, представленный уравнениями (3) соответственно для гидразидов (I-III):

$$\frac{W}{Wp_I} = \frac{0.5}{\left(\frac{1.06}{\tau}\right)^{1.3}+1}\ (\text{I}) \qquad \frac{W}{Wp_{II}} = \frac{0.34}{\left(\frac{1.3}{\tau}\right)^{1.3}+1}\ (\text{II}) \qquad \frac{W}{Wp_{III}} = \frac{0.43}{\left(\frac{0.5}{\tau}\right)^{1.3}+1}\ (\text{III}) \qquad (3)$$

Для полимерной системы поликапроамида с привитым полиглицидилметакрилатом уравнения (2, 3) позволяют получать сорбционно-активные полимеры с заданным содержанием функциональных аминогрупп.

Поскольку размеры молекул гидразидов (I-III) оказывают существенное влияние на значение коэффициента диффузии, а следовательно, и на общую скорость полимераналогичных превращений, то для получения обобщенного аналитического выражения для рассматриваемых реакций была определена зависимость ***а*** от молекулярной массы (М) гидразидов. Оказалось, что функция **о** = f(M) имеет линейный характер и описывается уравнением:

$$\sigma = 2{,}3 - 0{,}0075 \cdot M \qquad (4)$$

Подставляя выражение (4) в уравнение (1), находим обобщенное аналитическое выражение (5) для описания реакции полимераналогичных превращений привитого сополимера ПКА-ПГМА при действии различных гидразидов - (НИ).

$$\frac{W}{W_P} = \frac{1}{1 + ((2{,}3 - 0{,}0075M)/\tau)^n} \qquad (5)$$

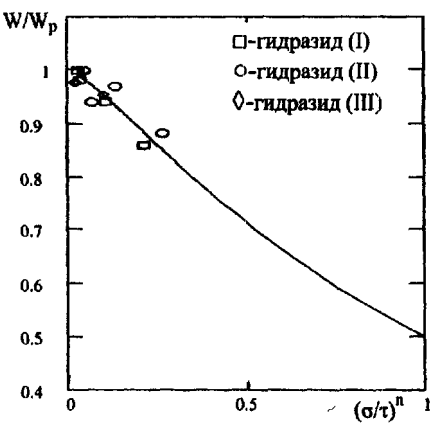


Рис.3 Зависимость безразмерных значений содержания аминного азота в хемосорбционном волокне от величин $(\sigma/\tau)^n$.

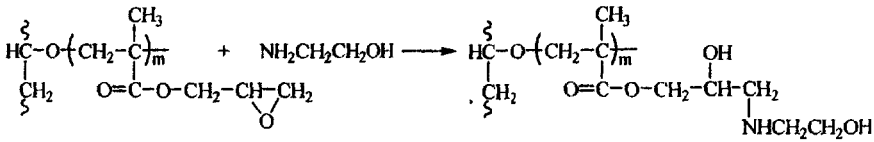
Согласно графически представленной обобщенной зависимости W/Wp = f((o7i)^n) (рис. 3), безразмерные значения по содержанию аминного азота в полимере хорошо укладываются на кривой, что свидетельствует о возможности использования данной математической модели для описания этих процессов.

Найденные в результате математического моделирования изучаемых реакций аналитические уравнения могут быть использованы при разработке технологических процессов получения хемосорбционного волокнистого сорбента на основе привитых сополимеров ПКА-ПГМА.

4. Закономерности реакции взаимодействия эпоксидных групп привитого сополимера, содержащего полиглицидилметакрилат с гидроксиэтиламином

С целью расширения представлений о закономерностях гетерофазной реакции эпоксидных групп ПГМА с азотсодержащими функциональными соединениями и возможности повышения степени превращения привитых цепей полиглицидилметакрилата проведены исследования с использованием в качестве нуклеофильного соединения гидроксиэтиламина (ГЭА), обладающего более высокой нуклеофильностью по сравнению с производными гидразина. Кроме того, возможность дополнительного введения в полимер гидроксильных групп, должно способствовать улучшению процессов комплексообразования в этих системах. Полимераналогичные превращения проводили на привитых сополимерах ПВС-ПГМА.

Реакция нуклеофильного присоединения гидроксиэтиламина к эпоксидным групп привитого сополимера протекает согласно следующей схеме:



Полученные экспериментальные данные о влиянии содержания гидроксиэтиламина в исследуемом диапазоне концентраций (рис. 4) позволяют выделить две области, в которых прямолинейная функция $N_{ам} = f$ [ГЭА] имеет разный тангенс угла наклона (0,73 и 0,13), указывающий на снижение влияния концентрации амина при большом избытке его в реакционной среде.

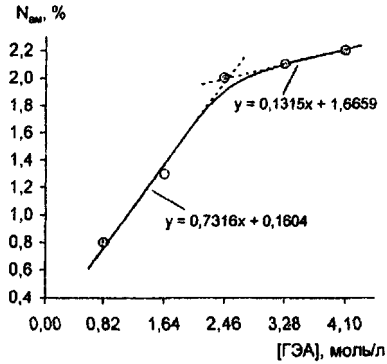


Рис. 4 Влияние содержания гидроксиэтиламина на количество аминного азота в продуктах реакции при аминировании привитого сополимера ПВС-ПГМА.

Начальная скорость реакции и конверсия эпоксидных групп закономерно увеличиваются с повышением содержания гидроксиэтиламина в реакционной среде (табл. 3).

Следует отметить, что возможность более широкого варьирования условий реакции, позволяет осуществить полимераналогичные превращения привитого сополимера ПВС-ПГМА при действии алифатических аминов с более высокими скоростями (в 6-9 раз) и конверсией эпоксидных групп, чем аналогичные процессы при использовании нуклеофилов ароматического и гетероциклического строения (табл. 2).

Таблица 3-Влияние содержания гидроксиэтиламина на параметры реакции полимераналогичных превращений привитого ПГМА при t 80 °С

Содержание ГЭА, моль/л	Соотношение эпоксидных групп и ГЭА	Начальная скорость реакции, моль/(л·с).	Продолжительность процесса, мин.	Содержание аминного азота в продуктах реакции, %	Конверсия эпоксидных групп, %
0,82	1:6,5	$6,5 \cdot 10^{-5}$	20	0,8	21,6
1,64	1:13	$9,9 \cdot 10^{-5}$	20	1,3	35,1
2,46	1:20	$16,8 \cdot 10^{-5}$	20	2,0	54,1
3,28	1:26,5	$22,5 \cdot 10^{-5}$	15	2,1	56,8
4,10	1:33	$30,1 \cdot 10^{-5}$	15	2,2	59,5

Реакция полимераналогичных превращений полиглицидилметакрилата при действии гидроксиэтиламина имеет первый порядок по амину и протекает при относительно низкой эффективной энергии активации. При этом установлено, что на величину $E_{эф}$ оказывает влияние строение полимерной матрицы. Для привитых сополимеров ПВС-ПГМА эта реакция протекает с $E_{эф}$ 54

кДж/моль, а для ПКА-ПГМА с $E_{эф}$ 71 кДж/моль, что, по-видимому, связано с разной структурой полимеров.

Использование в качестве функционального азотсодержащего модификатора гидроксиэтиламина позволило получить сорбционно-активные полимеры с высоким содержанием аминного азота до 2,2%.

Поскольку конверсия эпоксидных групп ПГМА не превышает 60% (табл. 3), привитые цепи аминированного привитого сополимера ПВС-ПГМА имеют сополимерное строение и наряду со звеньями 2-гидрокси-3-[(2'-гидроксиэтил)амино]пропил-2-метилакрилата содержат звенья 2-метилоксиран-2-метилакрилата.

5. Свойства полученных сорбционно-активных привитых сополимеров

В данном разделе рассмотрены сорбционные свойства полученных модифицированных привитых сополимеров на основе поликапроамидного и поливинилспиртового волокна.

Поскольку одним из определяющих факторов в сорбционных процессах является поверхность контакта сорбционного материала с адсорбатом, была определена удельная поверхность полученных модифицированных привитых сополимеров. Для привитых сополимеров ПВС-ПГМА, аминированных гидроксиэтиламином, $S_{уд}$, составила 120 $м^2$/г, для ПКА-ПГМА, модифицированных гидразидами арил(гетарил) карбоновых кислот - 70 $м^2$/г, что существенно выше Sya для гранульных сорбентов (~ 5,0 м /г).

С целью сравнительной оценки кинетики массообменных процессов полученными и гранульным сорбентами исследована сорбция НС1. Сорбенты имели близкие значения константы диссоциации аминогрупп. Так для сорбционно-активного волокна pKa, определенная методом потенциометрического титрования, равна 8,2, а для использованного гранульного анионита АН-2-ФН - 8,0. Как видно из рис. 5, даже при существенно более низкой СОЕ волокнистого сорбента сорбционное равновесие устанавливается намного быстрее и скорость процесса сорбции в 2 раза выше (0,16 ммоль/г-мин), чем гранульного (0,086 ммоль/г-мин).

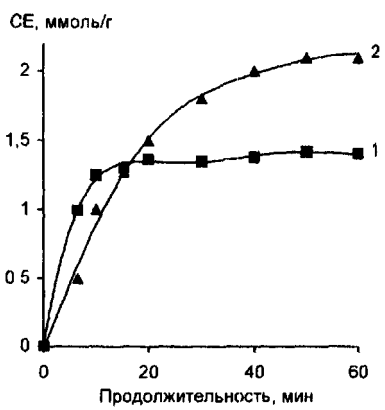
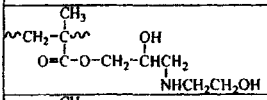
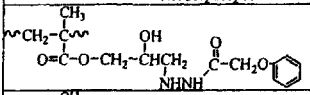
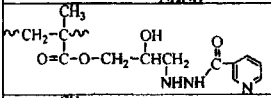
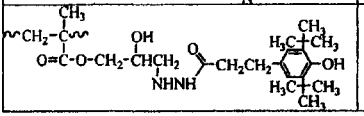


Рис.5 Кинетика сорбции НС1. 1-волокнистый сорбент ПВС-ПГМА-ГЭА (СОЕ=1,4 ммоль/г); 2-гранульный сорбент (СОЕ = 2,5 ммоль/г).

Наличие в синтезированных азотсодержащих производных привитых сополимеров слабоосновных функционально-активных групп с электронодонорными свойствами обуславливает возможность их взаимодействия с ионами переходных металлов. В связи с этим исследована их активность при сорбции ионов меди ($Си^{2+}$). Полученные данные представлены в табл. 4 Установлено, что для привитого сополимера, содержащего звенья гидро-

ксиэтиламина, сорбционная емкость по меди равна 60 мг/г, для образцов с гидразидными группами производных арил(гетарил) карболовых кислот при относительно небольшой СОЕНСl 0,36-0,41 ммоль/л СЕСи$^{2+}$ достаточно высокая и составляет 31-40 мг/г. Это позволяет даже при использовании довольно концентрированных растворов CuSC>4 (759 мг/л) обеспечить степень извлечения ионов меди, в зависимости от СОЕ и строения сорбенга, на уровне 45-80%. После регенерации разбавленным раствором кислоты (0,01М H_2SO_4) полученные сорбционно-активные волокна восстанавливают свои сорбционные характеристики.

Таблица 4-Влияние строения функционально-активных звеньев привисых цепей на сорбцию ионов меди

Строение функционально-активных звеньев привитых цепей	Содержание $N_{ам}$, %	СОЕ$_{HCl}$, ммоль/г	τ установления сорбционного равновесия, мин	СЕСu^{2+}		R, %
				ммоль/г	мг/г	
	1,0	0,72	17	0.94	60	79
	0,5	0,36	10	0,54	34,56	45
	0,57	0,41	15	0,63	40,32	53
	0,5	0,36	–	0,49	31,36	49

Условия: Исходное содержание меди в растворе 11,86 ммоль/л (759,04 мг/л); т=60 мин; М=100; R-степень извлечения, %.

При исследовании влияния продолжительности сорбции на количество сорбированных ионов меди показано, что данные функционально-активные полимеры обладают высокими кинетическим свойствами. Уже за 10-17 мин происходит полное насыщение полимера ионами меди. Это позволяет рекомендовать полученные волокнистые хемосорбенты для создания систем экологического экспресс мониторинга.

Выводы

1. На модельной системе л-нитрофенилгидразина с 2-(бутоксиметил)эпоксидом показана возможность протекания реакции взаимодействия производных гидразина сложного строения с эпоксидами и синтезированы новые гидразинпроизводные ароматического и гетероциклического строения низкомолекулярных эпоксидов, состав и строение которых охарактеризованы методами хромато-масс-спектрометрии и протонного магнитного резонанса.
2. При изучении закономерностей реакции гидразидов карбоновых кислот ароматического и гетероциклического рядов с полимерными эпоксидами установлено влияние природы растворителя и строения гидразидов на ско-

рость реакции и степень превращения эпоксидных групп полимеров, обусловленное изменением нуклеофильности гидразидов и повышением коэффициента диффузии при переходе от водных растворов к использованию апротонных растворителей.

3. Небольшая продолжительность процесса присоединения объемных молекул гидразидов к полиглицидилметакрилату указывает на протекание реакции с участием функционально-активных групп полимера, расположенных в поверхностных слоях волокнистой полимерной матрицы.
4. В результате математического моделирования реакции гидразидов кислот ароматического и гетероциклического строения с эпоксидными группами привитого сополимера ПКА-ПГМА с использованием модифицированного квазистационарного метода получены аналитические выражения, описывающие кинетику процесса и позволяющие прогнозировать получение сорбционно-активных полимеров заданного функционального состава.
5. При исследовании закономерностей полимераналогичных превращений эпоксидных групп привитого полиглицидилметакрилата при действии гидроксиэтиламина выявлено снижение концентрационного эффекта реакции в области высокого содержания гидроксиэтиламина в реакционной среде.
6. Определены кинетические и термодинамические параметры реакции взаимодействия привитого ПГМА с гидроксиэтиламином (начальная скорость реакции, порядок реакции по нуклеофилу и эффективная энергия активации).
7. Установлено влияние строения полимера-матрицы на кинетические и термодинамические характеристики гетерофазного процесса с гидроксиэтиламином, что выражается в более высокой (в 3 раза) скорости реакции и более низкой эффективной энергии активации полимераналогичных превращений привитого сополимера ПВС-ПГМА (54 кДж/моль) по сравнению с аналогичным процессом на привитом сополимере ПКА-ПГМА ($E_{эф}$ = кДж/моль).
8. С использованием азотсодержащих ароматических и гетероциклических соединений получены сорбционно-активные полимеры с СОЕ на уровне 0,36-0,41 ммоль/г, а с алифатическим амином - 1,4 ммоль/г. Установлена их активность при сорбции ионов меди (сорбционная емкость 0,49-0,63 ммоль/г и 0,94 ммоль/г соответственно). Показано, что процесс сорбции с использованием волокнистых сорбционно-активных полимеров характеризуется более высокой скоростью (почти в 2 раза) и значительно меньшим временем установления равновесия по сравнению с гранульным сорбентом, что связано с различной их удельной поверхностью.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Сибейкина Е.В., Жигалов И.Б., Дружинина Т.В. Модифицированные химические волокна с сорбционно-активными свойствами // Тез. докл. Международной студенческой конференции «Развитие, окружающая среда, химическая инженерияж-Иваново, 2000.-С.248.

02.00

2. Жигалов И.Б. Исследование реакции взаимодействия низкомолекулярных оксиранов с арил(гетарил) гидразинами // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2002).-Москва, 2003.-С. 134-135.
3. Дружинина Т.В., Жигалов И.Б., Сибейкина Е.В., Кобраков К.И. Закономерности макромолекулярной реакции' взаимодействия привитого сополимера поливинилового спирта и полиглицидллметакрилата с гидроксиэтиламином // Хим. волокна.-2003.-№2.-С. 17-21.
4. Жигалов И.Б., Дружинина Т.В., Кобраков К.И. Получение и свойства новых сорбционно-активных полимеров с функциональными азотистыми соединениями // Современные проблемы биологии, экологии, химии: Региональный сб. науч. тр. молодых ученых.-Ярославль, 2003.-С.151-155.
5. Дружинина Т.В., Жигалов И.Б., Сибейкина Е.В., Кобраков К.И., Келарев В.И. Сорбционные свойства хемосорбентов на основе поливинилспиртового волокна // Хим. технология.-2004.-№3.-С. 12-16.
6. Жигалов И.Б., Дружинина Т.В., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Келарев В.И. Синтез новых гетероциклических производных привитых сополимеров, содержащих полиглицидилметакрилат // Доклады международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Композит-2004).-Саратов, 2004.-С.368-371.
7. Дружинина Т.В., Жигалов И.Б., Струтанова М.А., Ефремов Г.И., Кобраков К.И. Новые хемосорбционные полиамидные волокна, содержащие звенья ароматических и гетероциклических соединений // Хим. волокна.-2004.-№5.-С.34-37.
8. Дружинина Т.В., Кобраков К.И., Абалдуева Е.В., Жигалов И.Б. Новые хемосорбционные волокна для сорбции ионов металлов и кислых газов // Безопасность жизнедеятельности.-2004.-№] 1.-С.31-34.
9. Дружинина Т.В., Кобраков К.И., Келарев В.И., Жигалов И.Б., Левов В.А. Получение сорбционно-активных полимеров реакцией привитого полиглицидилметакрилата с гидразидами арил (гетарил) карбоновых кислот // Хим. технология.-2005 .-№2.-С. 15-20.

ИД №01809 от 17.05.2000

Подписано в печать 11.02.05
Формат бумаги 60х84/16 Бумага множ.
Усл.печ.л. 1,0 Заказ 60 Тираж 80

МГТУ им. А.Н. Косыгина, 119991, Москва, ул. Малая Калужская, 1

313

27 Апр 2005