



УДК 544.546+544.723.21

© 2011

**Ю. В. Бондарь, И. В. Плющай**

**Радиационно-химический синтез аминосодержащего адсорбента на основе нетканых полипропиленовых волокон**

*(Представлено академиком НАН Украины Э. В. Собоновичем)*

*Синтезовано сорбційно-активний матеріал на основі нетканних поліпропіленових волокон, що несе аміногрупи, шляхом реакції епоксидних циклів щеплених ланцюгів полігліцидилметакрилату з діетилентріаміном. Досліджено особливості реакції амінування, визначено адсорбційні характеристики синтезованого зразка.*

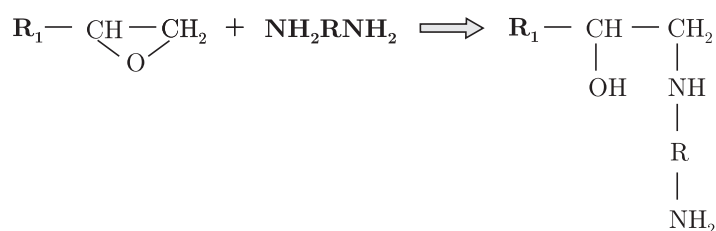
Синтезу хемиактивных полимерных волокнистых адсорбентов в последнее время посвящено немало публикаций [1, 2]. Это связано с тем, что такие адсорбенты объединяют в себе преимущества полимерной матрицы (высокая удельная поверхность нетканых волокон, механическая, термическая и химическая стойкость полимерной основы) и уникальные химические свойства функциональных групп.

Радиационно-индуцированная прививочная полимеризация является одним из эффективных методов, используемых для модификации полимерной подложки. Метод позволяет вводить в инертную полимерную матрицу-подложку полимерные цепи с желаемыми функциональными группами как путем одностадийной прививки соответствующего функционального мономера, так и путем прививки мономера-прекурсора с последующим проведением полимераналогичных реакций [3]. Вследствие ограниченного числа доступных виниловых мономеров с функциональными группами, чрезвычайно перспективным оказалось второе направление, в частности, прививка в качестве мономера-прекурсора глицидилметакрилата (ГМА) — винилового мономера, содержащего эпоксидный цикл, легко раскрывающийся под действием кислот, спиртов и аминов.

Аминосодержащие полимерные адсорбенты обладают высокой эффективностью использования при концентрировании и селективном выделении ионов переходных металлов из растворов сложного состава [4]. Один из методов их синтеза — реакция полиглицидилметакрилата (ПГМА) с диэтилентриамином (ДЭТА) — был реализован для синтеза аминосодержащих адсорбентов на основе натуральных и синтетических полимерных волокон, гранул

и пленок [5–11]. Особенности синтеза адсорбентов на основе материала из нетканых полипропиленовых волокон с ДЭТА-группами рассматривались в публикациях [5, 6]. Однако остались неизученными вопросы, связанные со степенью конверсии эпоксициклов привитых цепей ПГМА в реакции с ДЭТА. Многообразие задач, решаемых с помощью таких адсорбентов, вызывает необходимость дальнейшего поиска оптимальных путей их синтеза и всестороннего анализа свойств получаемого материала.

*Хемиактивный адсорбент* на основе нетканого материала из полипропиленовых (ПП) волокон, несущий аминогруппы (ДЭТА-группы), был синтезирован в двухстадийном эксперименте. На первой стадии проводили радиационно-индуцированную прививочную полимеризацию ГМА на нетканый полипропилен (ПП), на второй — реакцию аминирования, т. е. раскрытие эпоксициклов привитых цепей ПГМА под действием ДЭТА:



где  $\text{R}_1$  — радикал ГМА;  $\text{R}$  —  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ .

Первая стадия была исследована нами ранее [12]. Реакцию аминирования проводили путем взаимодействия образцов с привитыми цепями ПГМА с ДЭТА (фирма Aldrich) при 70 °С. Плотность ДЭТА-групп ( $S_{\text{ДЭТА}}$ , ммоль/г) рассчитывали по результатам гравиметрического анализа (по приросту веса образца после реакции):

$$S_{\text{ДЭТА}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 M_{\text{ДЭТА}}} \cdot 1000,$$

где  $m_1$  — вес образца с привитыми цепями ПГМА;  $m_2$  — вес образца с аминогруппами после реакции с ДЭТА;  $M_{\text{ДЭТА}}$  — молекулярная масса ДЭТА.

Эффективность конверсии эпоксидных циклов ПГМА в аминогруппы как результат реакции с ДЭТА ( $E$ , %) определяли по формуле:

$$E_{\text{конв}} = \frac{S_{\text{ДЭТА}}}{S_{\text{ГМА}}} \cdot 100,$$

где  $S_{\text{ГМА}}$ , ммоль/г — плотность ГМА-групп, привитых на исследованный образец в результате радиационно-индуцированной прививочной полимеризации.

Кинетические кривые аминирования, определенные по увеличению плотности ДЭТА-групп со временем ( $S_{\text{ДЭТА}}$ , ммоль/г), двух образцов со степенями прививки 42 и 84% представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, время, необходимое для достижения “плато”, т. е. максимального значения плотности аминогрупп, составляет 120 мин для первого и 150 мин для второго образца, а сами значения достигают 1,6 и 2,1 ммоль/г соответственно.

Для технологических целей важным вопросом является эффективность раскрытия эпоксидных циклов ПГМА в результате реакции с ДЭТА (конверсия эпоксициклов). Для построения кривой конверсии выбранные образцы с разными значениями степени прививки ГМА подвергались реакции с ДЭТА при 70 °С в течение 180 мин. Взаимосвязь между степенью прививки ГМА, максимальной плотностью ДЭТА групп и эффективностью конверсии

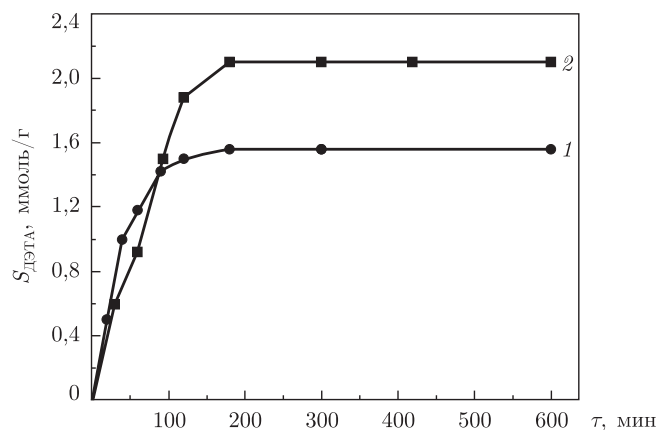


Рис. 1. Влияние времени реакции на изменение плотности ДЭТА-групп. Степень прививочной полимеризации ГМА 42% (кривая 1) и 84% (кривая 2); температура реакции 70 °С

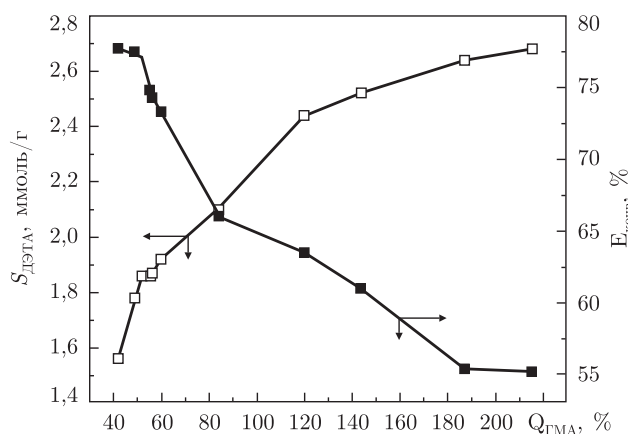


Рис. 2. Взаимосвязь между степенью прививки ГМА, максимальной плотностью ДЭТА-групп и эффективностью конверсии

для синтезированных образцов демонстрирует рис. 2. Как видно из рисунка, с увеличением степени прививки ГМА от 42 до 215% плотность ДЭТА-групп увеличивается от 1,6 до 2,7 ммоль/г, в то время как эффективность конверсии уменьшается от 78 до 55%. Низкие значения эффективности конверсии могут указывать на то, что часть эпоксициклов не прореагировала с ДЭТА и осталась нераскрытой. Несимбатное поведение кривых “плотности ДЭТА-групп” и “эффективность конверсии” с увеличением степени прививки ГМА, по-видимому, объясняется стерическим эффектом объемных ДЭТА-групп [13].

Реакция эпоксидных циклов привитых цепей ПГМА с ДЭТА ведет к появлению новых групп — amino- и гидроксильных. Их наличие в синтезированных образцах было подтверждено данными ИК спектроскопии (рис. 3) с использованием ИК-спектрометра Perkin Elmer Golden Gate Single Reflection ATR system. В ИК-спектре ПП с привитыми цепями ПГМА (спектр 2) появляются полосы поглощения при длине волны 1730, 1300–1100  $\text{см}^{-1}$ , относимые к колебаниям C=O, C–O–C, а также полосы поглощения при 910, 815 и 760  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям эпоксидных циклов. После аминирования в спектре синтезированного адсорбента (спектр 3) появились новые полосы поглощения: широкая полоса поглощения в области 3000–3500  $\text{см}^{-1}$ , относимая к валентным колебаниям гидро-

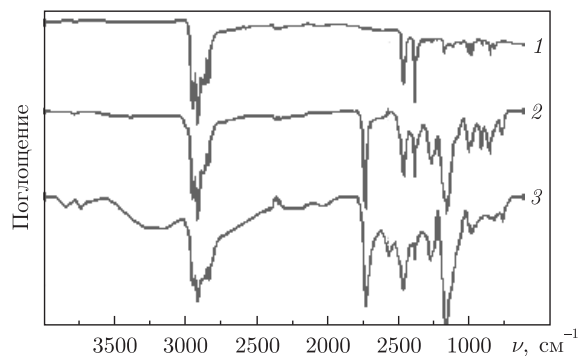


Рис. 3. ИК-спектры полипропиленовых волокон до (1) и после (2) прививки ГМА; ПП волокна с ДЭТА функциональными группами (3)

кисильных и аминогрупп, и полоса поглощения при  $1580 \text{ см}^{-1}$ , относимая к деформационным колебаниям группы  $\text{—N—H}$ . Кроме того, в ИК-спектре исчезли характеристические пики эпоксицикла при  $850$  и  $910 \text{ см}^{-1}$ , хотя пик эпоксицикла при  $760 \text{ см}^{-1}$  (меньшей интенсивности) остался, что, по-видимому, может служить подтверждением тому, что не все эпоксициклы прореагировали с ДЭТА.

Сорбционное поведение синтезированных образцов определяется физико-химическими свойствами привитых цепей ПГМА с ДЭТА-группами. С одной стороны, полиамины являются основаниями, с другой — амины проявляют комплексобразующие свойства по отношению к ионам переходных металлов. Также следует отметить, что химически активные ДЭТА-группы расположены на привитых ПГМА цепях, которые могут содержать не одну, а несколько группировок ДЭТА. Поэтому адсорбционные свойства будут определяться не только химическими свойствами отдельно взятой ДЭТА-группы, но и кооперативным действием ДЭТА-групп, составляющих одну привитую цепь или находящихся на соседних близкорасположенных привитых цепях. Следовательно, как внутренние свойства адсорбентов (длина и плотность привитых цепей, химические свойства сорбционно-активных групп), так и условия проведения адсорбции (среда, pH, солевой фон раствора и др.) будут влиять на эффективность адсорбента.

Для тестирования адсорбционных свойств синтезированного адсорбента были выбраны водные растворы с ионами меди и кобальта ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pH 4). Содержание ионов в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре (модель UNICAM 989, England). Количество ионов металла, адсорбированных на единицу сухого модифицированного материала ( $S_{Me}$ , ммоль/г), рассчитывали по формуле:

$$S_{Me} = \frac{C_0 - C_1}{W} V,$$

где  $C_0$  и  $C_1$  — концентрация ионов металла в растворе до и после адсорбции, ммоль/мл;  $V$  — объем анализируемого раствора, мл;  $W$  — вес адсорбента, г.

Ранее было показано, что полимерные волокна, гранулы, пленки с ДЭТА-группами эффективно адсорбируют в слабокислых и нейтральных растворах ионы переходных металлов Cu, Ni, Co, Cd, U, Pb и др. [7–11].

Для исследования был выбран синтезированный образец с плотностью ДЭТА-групп 2,1 ммоль/г (степень прививки ГМА — 84%).

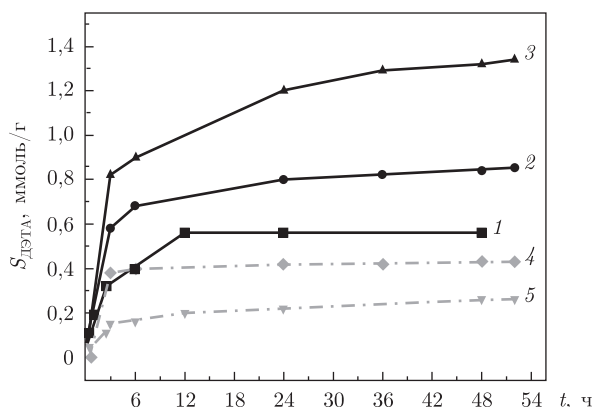


Рис. 4. Влияние времени адсорбции на количество адсорбированных ионов меди и кобальта на ПП ткань с ДЭТА-группами.

Плотность ДЭТА-групп 2,1 ммоль/г. Начальная концентрация ионов меди в растворе: 1 — 362 мг/л (5,6 ммоль/л); 2 — 803 мг/л (12,5 ммоль/л); 3 — 1133 мг/л (17,7 ммоль/л). Начальная концентрация ионов кобальта в растворе: 4 — 310 мг/л (5,2 ммоль/л); 5 — 722 мг/л (12,2 ммоль/л); рН 4, температура 23 °С

Одной из важнейших характеристик сорбента является время установления сорбционного равновесия (“кинетика” сорбции). Кинетику сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  демонстрируют кривые 1–3 на рис. 4. Следует отметить, что процесс адсорбции происходит достаточно медленно вне зависимости от начальной концентрации меди в растворе. Хотя около 70% ионов (от общего числа поглотившихся ионов) было поглощено адсорбентом в течение первых двух-трех часов реакции, адсорбция не достигла насыщения даже после 50 ч, за исключением первого раствора, в котором полная адсорбция произошла за 12 ч. Максимальная адсорбционная емкость образца с плотностью ДЭТА-групп 2,1 ммоль/г возрастала с увеличением начальной концентрации ионов меди в растворе от 0,6 ммоль/г (полная адсорбция) до 1,4 ммоль/г. Подобно ионам меди, скорость адсорбции ионов кобальта (см., кривые 4–5 на рис. 4) также была максимальной в первые 2–3 ч, за которые произошло поглощение около 70% ионов кобальта (от общего числа поглотившихся ионов). Однако в отличие от сорбции меди, максимальная адсорбционная емкость образца по отношению к ионам кобальта оказалась в 3 раза ниже. Эти данные не противоречат данным предыдущих работ, указывавшим на более высокую емкость адсорбентов с ДЭТА-группами к ионам меди по сравнению с ионами других переходных металлов, как при адсорбции из однокомпонентного раствора, так и при адсорбции меди из сложных растворов, содержавших наряду с ионами меди ионы других переходных металлов.

В результате проведенной работы был синтезирован хемиактивный адсорбент на основе нетканого материала из ПП волокон, несущий аминогруппы (ДЭТА-группы). Были установлены особенности реакции аминирования привитых цепей ПГМА. Показано, что реакция между цепями ПГМА и ДЭТА, проводимая при 70 °С, протекает достаточно быстро. С увеличением степени прививки от 42 до 215% плотность ДЭТА-групп увеличивается от 1,6 до 2,7 ммоль/г, в то время как эффективность конверсии уменьшается от 78 до 55%. Низкие значения эффективности конверсии могут быть связаны со стерическим эффектом объемных ДЭТА-групп.

Исследованы адсорбционные свойства образца со средней степенью прививки ГМА (84%) и плотностью ДЭТА-групп 2,1 ммоль/г по отношению к ионам меди и кобальта. Показано,

что адсорбционная емкость по отношению к ионам меди в 3 раза выше, чем к ионам кобальта. Адсорбционная емкость исследованного образца сопоставима и даже выше емкости адсорбентов с ДЭТА-группами на основе синтетических и натуральных волокон, гранул и пленок.

1. Дружинина Т. В., Назаркина Л. А. Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров: получение и свойства // Хим. волокна. – 1999. – № 4. – С. 8–16.
2. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 5. – С. 55–63.
3. Nasef M. M., Hegazy E. S. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // Prog. Polym. Sci. – 2004. – **29**, No 6. – P. 499–561.
4. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. – Москва: Мир, 1971. – 279 с.
5. Choi J. K., Yang H. S., Nho Y. C. Radiation-induced grafting of 2,3-epoxypropyl methacrylate on polypropylene fabric and introduction of various amine groups to these copolymers // Appl. Chem. – 1998. – **2**, No 2. – P. 578–581.
6. Choi J. K., Yang H. S., Nho Y. C. Preparation of Heavy Metal Adsorbent by Radiation Induced Grafting technique and Its Lead Ion Adsorption Characteristics // J. Korean Ind. Eng. Chem. – 2001. – **12**, No 7. – P. 730–737.
7. Sekine A., Seko N., Tamada M., Suzuki Y. Biodegradable metal adsorbent synthesized by graft polymerization onto nonwoven cotton fabric // Rad. Phys. Chem. – 2010. – **79**, No 1. – P. 16–21.
8. Seko N., Bang L. T., Tamada M. Synthesis of amine-type adsorbents with emulsion graft polymerization of glycidyl methacrylate // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2007. – **265**, No 1. – P. 146–149.
9. Liu C., Bai R. B., Hong L., Liu T. Functionalization of adsorbent with different aliphatic polyamines for heavy metal ion removal: Characteristics and performance // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – **345**, No 2. – P. 454–460.
10. Liu C., Bai R. B., Ly Q. S. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms // Water Res. – 2008. – **42**, No 6./7. – P. 1511–1522.
11. Malović L, Nastasović A., Sandić Z. et al. Surface modification of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers for selective sorption of heavy metals // J. Mater. Sci. – 2007. – **42**, No 10. – P. 3326–3337.
12. Бондарь Ю. В., Ким Х. Д., Лим И. Д. Особенности радиационно-индуцированной прививочной полимеризации глицидилметакрилата на нетканом полипропилене // Журн. приклад. химии. – 2005. – **78**, № 5. – С. 827–830.
13. Navarro-Rodriguez D., Rodriguez-Gonzalez F. J., Romero-Garcia J. et al. Chemical modification of glycidyl methacrylate polymers with 4-hydroxy-4'-methoxybiphenyl groups // Eur. Polym. J. – 1998. – **34**, No 7. – P. 1039–1045.

*Институт геохимии окружающей среды  
НАН Украины и МЧС Украины, Киев  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко*

*Поступило в редакцию 03.06.2011*

**Iu. V. Bondar, I. V. Plyuschay**

### **Radiation-chemical synthesis of amine-type adsorbent on the base of nonwoven polypropylene fibers**

*A sorption-active material based on polypropylene nonwoven fibers carrying amine-type functional groups is synthesized by reacting epoxy groups of the poly-GMA graft chains with diethylenetriamine. Some peculiarities of the amination process are investigated, and the adsorption parameters of a synthesized sample are determined.*