

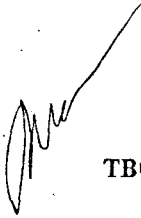
РГБ

ОД

11 АЕК 2000

На правах рукописи

ОД 26-406-2001



ТВОРОГОВА МАРИЯ МИХАЙЛОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ
ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА**

Специальность 05.17.15 –
Технология химических волокон и пленок

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2000г.

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон в Московском государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Кряжев Ю.Г.

кандидат технических наук, доцент Криворотенко Т.П.

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон

Защита состоится «26» декабрь 2000г. в 12 часов на заседании диссертационного совета К 053.25.05 в Московском Государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина По адресу: 117918, г. Москва, Малая Калужская ул., д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «24» ноябрь 2000г.

Ученый секретарь диссертационного совета: доктор технических наук профессор



Сафонов В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Последствия техногенной деятельности человека привели к резкому ухудшению экологической обстановки, в связи с чем защита окружающей среды стала актуальнейшей проблемой современности. Одним из направлений в комплексном решении этой проблемы является разработка высокоэффективных процессов очистки промышленных газозвдушных выбросов и сточных вод. Важную роль в создании таких процессов играют сорбционные материалы, с помощью которых удается в определенной степени предотвращать дальнейшее загрязнение окружающей среды и обеспечивать рациональное природопользование.

К числу таких материалов относятся хемосорбционные волокна, обладающие развитой удельной поверхностью, которая определяет высокие скорости процессов хемосорбции. Среди волокнистых хемосорбционных материалов особое место занимают сорбенты селективного действия с комплексообразующими и электронообменными свойствами. Они эффективны при улавливании вредных веществ, концентрировании металлов и др., а также весьма перспективны для использования в средствах аналитического контроля за состоянием окружающей среды. В связи с этим разработка новых типов хемосорбционных волокон с целью расширения их ассортимента является актуальной задачей.

Это послужило обоснованием для постановки исследований по получению комплексообразующих волокон на основе привитых сополимеров поликапроамида, содержащих полиглицидилметакрилат. Этот способ позволяет осуществить целенаправленный синтез, обеспечивающий расширение композиционного и функционального состава волокнистых сорбентов, совершенствование технологии их получения и высокие кинетические характеристики процессов сорбции, что принципиально важно при создании сорбционно - активных волокон.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением кафедры технологии химических волокон МГТУ имени А.Н. Косыгина и в рамках межвузовской научно-технической программы «Университеты России»

Цель работы.

Целью работы являлось решение научных и технологических вопросов, связанных с разработкой способа получения серосодержащего сорбционно-активного волокна путем химического модифицирования многотоннажного поликапроамидного волокна.

Для достижения поставленной цели в данной диссертационной работе решались следующие задачи:

- исследование основных закономерностей макромолекулярной реакции взаимодействия α -оксидных групп привитого сополимера поликапроамид-полиглицидилметакрилат (ПКА-ПГМА) с тиомочевинной, лежащей в основе модифицирования ПКА волокна;

- разработка способа получения серосодержащего сорбционно-активного ПКА волокна и изучение его свойств;
- математическое моделирование и оптимизация процесса полимераналогичных превращений ПКА-ПГМА при действии тиомочевины;
- разработка нормативно-технической документации на серосодержащее сорбционно-активное ПКА волокно.

Научная новизна работы.

- синтезированы новые производные привитых сополимеров поликапроамид-полиглицидилметакрилат, содержащие тирановые циклы;
- установлено влияние топохимии особого класса разветвленных полимеров – привитых сополимеров ПКА-ПГМА на протекание макромолекулярной реакции взаимодействия привитого полиглицидилметакрилата с тиомочевинной в межфазном слое жидкость - твердое тело, проявляющееся в экстремальной зависимости степени превращения α -оксидных групп ПГМА и окислительно-восстановительной емкости продуктов реакции от химического состава привитого сополимера ПКА-ПГМА;
- установлена взаимосвязь структуры и свойств привитых сополимеров ПКА-ПГМА и его серосодержащих производных;
- выявлен эффект гидрофобизации поликапроамидного волокна в результате химического модифицирования прививкой ПГМА и последующего превращения α -оксидных групп в тирановые;

Практическая значимость.

- на основании уточненных данных по синтезу привитых сополимеров ПКА-ПГМА, результатов исследований полимераналогичных превращений привитого ПГМА при действии тиомочевины и моделирования процесса сформулированы основные технологические принципы получения серосодержащего хемосорбционного ПКА волокна и разработана нормативно - техническая документация (ТУ и регламент) на выпуск мелкосерийных партий сорбента, названного полан – Т;
- получено модифицированное серосодержащее волокно с окислительно-восстановительной емкостью по Fe^{3+} 2,5 – 3 ммоль/г.

Апробация результатов работы. Основные материалы доложены, обсужданы и получили положительную оценку:

- на Всероссийской научно – технической конференции молодых ученых «Современные проблемы аэрокосмической науки» г. Жуковский, 1999.
- на международной конференции «Инженерная защита окружающей среды» г. Москва, 2000.

Публикация. Основные материалы диссертации отражены в 5 печатных работах.

Структура и объемы работы. Работа содержит введение, литературный обзор, методическую часть, раздел, в котором приведены основные результаты экспериментальных исследований, выводы, список литературы и примечания.

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 30 рисунков, библиография – 98 наименований, приложение на 4 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, дана характеристика научной новизны и практической значимости полученных результатов.

В литературном обзоре проведен анализ литературы современного состояния проблемы получения хемосорбционных волокон по реакциям полимераналогичных превращений волокнообразующих полимеров и привитых сополимеров и свойств волокнистых сорбентов, что позволило обосновать выбор способа получения сорбционно – активного волокна.

В методической части приведена характеристика объектов и методов исследования, используемых в работе.

Экспериментальный раздел содержит основные результаты экспериментальных исследований, включает 5 подразделов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Получение привитых сополимеров поликапроамида и полиглицидилметакрилата

В данной работе для получения хемосорбционного волокна было признано целесообразным использовать метод, основанный на прививочной полимеризации к поликапроамидному волокну полиглицидилметакрилата, содержащего высокорекционноспособные α – оксидные группы, с последующей их конверсией в группы, способные к комплексообразованию и к окислительно – восстановительным реакциям.

Получение привитых сополимеров ПКА – ПГМА осуществляли по реакции радикальной прививочной полимеризации в присутствии окислительно – восстановительной системы $Cu_k - H_2O_2$. Благодаря иммобилизации комплексного соединения меди в волокне, при окислительно – восстановительной реакции с H_2O_2 , находящейся в жидкой фазе, образуются в основном связанные с матричным полимером макрорадикалы. Такие условия инициирования прививочной полимеризации позволяют практически избежать образования полимера в растворе.

Поскольку глицидилметакрилат нерастворим в воде реакцию проводили в эмульсии мономера. Регулирование количества привитого полимера осуществляли за счет варьирования концентрации мономера в реакционной среде от 1 до 5 % (табл.1).

Показано, что в этих условиях можно получить сополимеры с содержанием привитого ПГМА от 20 до 115 % к массе исходного волокна. Прививка проходит при высокой конверсии мономера (90%) . При этом содержание гомополимера не

превышает 2 %, что очень важно с позиции эколого – экономических показателей процесса.

Таблица 1

Характеристика процессов получения привитых сополимеров
ПКА – ПГМА с различным содержанием привитого компонента

Концентрация ГМА, %	Привес ПГМА, % к массе волокна	Конверсия , %	Содержание гомо - ПГМА, %	Содержание α - оксидных групп, %	
				теор.	эксп.
1,0	20,2	86	1,2	5,08	4,84
1,5	32,8	92,0	1,2	7,47	7,02
2,0	45,2	94,0	1,7	9,42	9,00
2,5	54,2	91	1,8	10,64	10,40
2,8	60,0	89	2,0	11,35	10,85
3,6	80,0	91,0	2,0	13,45	12,90
5,0	114,6	92,0	0,1	16,1	14,55

Условия прививки: [Проксанол] – 0,2 % [H₂O₂] – 0.03 %, модуль 25, t = 70 °C, τ = 60 мин.

Низкое содержание гомополимера свидетельствует, что в условиях прививочной полимеризации с использованием данной ОВС реакция передачи цепи на мономер с образованием макрорадикала в растворе подавлена.

По выбранным режимам прививочной полимеризации получены укрупненные партии модифицированного прививкой полиглицидилметакрилата ПКА волокна с различным содержанием привитого полимера для проведения реакции превращения α - оксидных групп в тирановые.

2. Исследование реакции взаимодействия α - оксидных групп привитых сополимеров поликапроамида и полиглицидилметакрилата с тиомочевинной

Проведение реакции взаимодействия привитых сополимеров ПКА – ПГМА (твердый полимер) с тиомочевинной (водные растворы) в межфазном слое предопределяло необходимость экспериментальных исследований закономерностей процесса в основном в условиях кинетики, рассматривая действие факторов в отдельности.

Продукты реакции характеризовали содержанием серы, которую определяли на CHNS – O анализаторе элементов EA – 1108 фирмы CARLO ERBA. Степень превращения α - оксидных групп рассчитывали, исходя из содержания серы в продуктах реакции и протекания реакции по схеме, приводящей в основном к образованию тирановых групп.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании влияния концентрации тиомочевины в реакционном растворе на содержание серы в продуктах реакции и $S=f(\tau)$ для привитых сополимеров ПКА - ПГМА различного

композиционного состава при $[TM] = \text{const}$, (рис. 1,2) показали, что с увеличением концентрации тиомочевины симбатно изменяется содержание серы в продуктах реакции, а в концентрационной области 0,5 – 1,5 моль/л отмечается практически линейная зависимость $S = f [TM]$. Ход кинетических кривых, указывает на замедление процесса во времени и полное прекращение реакции примерно через 30 мин., хотя при этом степень превращения α -оксидных групп находится на уровне 20-67% (в зависимости от концентрации TM).

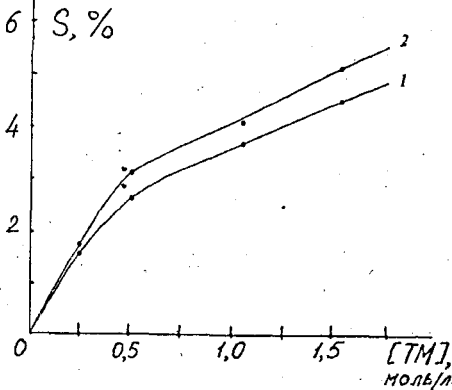


Рис 1 Зависимость содержания серы в продуктах реакции от концентрации тиомочевины
Продолжительность реакции, мин: 20(1); 30(2)

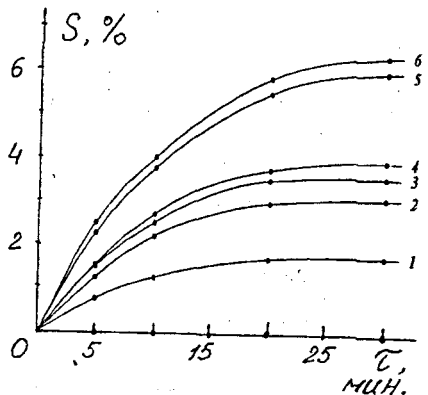


Рис.2 Зависимость содержания серы в продуктах реакции от продолжительности при различном содержании привитого полиглицидилметакрилата
Содержание ПГМА, масс. %: 16,7(1); 24,7(2); 32,4(3); 37,5(4); 42,5(5); 47,4(6)

Процесс полимераналогических превращений α -оксидных групп макромолекул ПГМА идет с замедлением при использовании любого композиционного состава привитых сополимеров ПКА – ПГМА. В то же время с уменьшением содержания привитого полимера интенсивность замедления начальной скорости процесса снижается. Обсчет полученных экспериментальных данных, приводит к результатам, позволяющим условно выделить три временных диапазона, отличающихся по скорости реакции 1.0-5 мин., 2. 5-10 мин., 3. 10-30 мин.

Более высокие скорости на начальных стадиях обусловлены участием в реакции наиболее доступных α -оксидных групп, расположенных на поверхности и в приповерхностных слоях волокна. На их долю приходится около 18 – 25% групп от суммарного содержания в привитых сополимерах. Последующее снижение скорости процесса может быть связано как с уменьшением концентрации функционально – активных групп полимера, так и с повышением роли диффузионных и стерических факторов.

С целью выявления роли топохимии в изучаемой реакции были обчислены данные кинетических исследований для привитых сополимеров различного композиционного состава.

Экспериментальные данные, представленные в виде $СПр = f [ПГМА]$, характеризующие конверсию α - оксидных групп полимера в тирановые, образуют экстремальную кривую с четко выраженным максимумом (рис.3, кривая 2). Появление восходящей ветви кривой, по – видимому, связано с увеличением удельной поверхности привитого ПГМА на волокне и, как следствие этого, улучшением контакта функционально – активных групп полимера с низкомолекулярным реагентом.

Анализируя протекание полимераналогичных превращений в твердой фазе с позиции их обусловленности структурно – физическими свойствами полимера нисходящую ветвь кривой $СПр = f [ПГМА]$ можно объяснить матричным эффектом полимера. С повышением степени прививки плотность упаковки макромолекул в областях локализации привитых цепей в волокне повышается и возникающие пространственные затруднения снижают доступность определенной части α - оксидных групп ПГМА. Они оказываются в температурно – временном режиме проведения данного эксперимента изолированным от жидкой реакционной фазы.

Выявленная зависимость позволяет сделать обоснованный выбор композиционного состава привитых сополимеров ПКА – ПГМА для получения комплексобразующих сорбентов с точки зрения технологичности процесса и получения материала по предложенному способу с максимально – возможной окислительно -- восстановительной емкостью.

Полученная прямолинейная зависимость $lg (V) = f (lg [TM])$ и $lg (V) = f (lg [ПГМА])$ позволила рассчитать порядки скоростей реакции по тиомочевине и ПГМА, которые оказались близки к единице (0,96 и 0,92 соответственно для ПГМА и тиомочевины). Аналогичные порядки скорости реакции установлены ранее при аминировании привитых сополимеров ПКА – ПГМА диметиламином (0,9 и 1,0).

Значения констант скоростей реакции взаимодействия α - оксидных групп привитых сополимеров ПКА – ПГМА с тиомочевинной и диметиламином на начальных стадиях процесса при низких степенях превращения полимера также оказались близки: $6,8 \cdot 10^{-4}$ л/ (моль*с) и $7,1 \cdot 10^{-4}$ л/(моль*с) соответственно, что указывает на высокую реакционную способность тиомочевины с α - оксидными группами ПГМА.

При исследовании влияния температуры реакции на содержание серы в волокне после его обработки тиомочевинной, температуру изменяли от 40 до 90 °С. Полученные данные показывают, что с повышением температуры конверсия α - оксидных групп в тирановые повышается, о чем свидетельствует увеличение содержания серы в волокне (рис. 4). Так при температуре 90°С продукт реакции через 30 мин характеризуется содержанием серы 6,2 %, степень превращения при

этом составляет 76,5%, в то время как при температуре 40°C количество серы не превышает 2,3, а степень превращения 28 %.

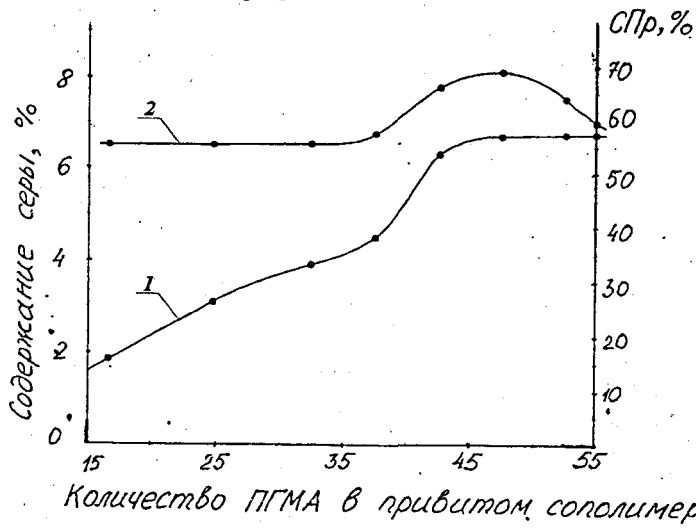


Рис.3 Зависимость содержания серы в продуктах реакции (1)

и степени превращения α -оксидных групп

в тирановыс (2) от количества ПГМА в привитом сополимере

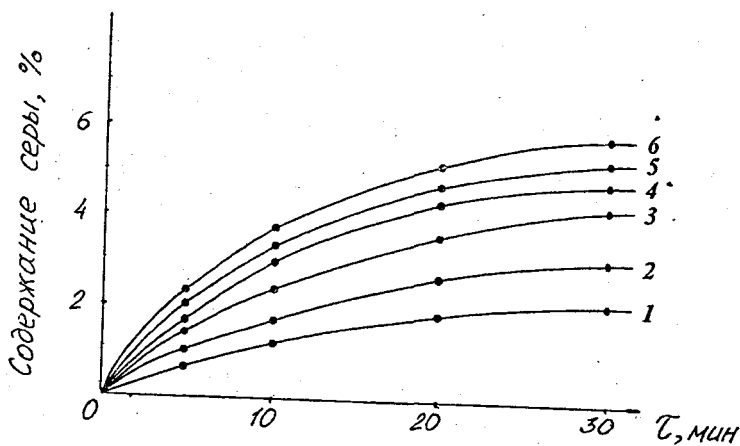


Рис.4 Зависимость содержания серы в продуктах реакции от продолжительности при различной температуре процесса
Температура, °С: 40(1), 50(2), 60(3), 70(4), 80(5), 90(6)

Величина эффективной энергии активации процесса взаимодействия α -оксидных групп привитых сополимеров ПКА-ПГМА с тиомочевинной составила 29 кДж/моль, что указывает на низкий температурный коэффициент реакции. Она оказалась в два раза ниже, чем Еэфф. для процессов аминирования этих сополимеров низкомолекулярными аминами, что, по – видимому, в основном связано с различным влиянием температуры на реакционную способность используемых низкомолекулярных реагентов.

Сравнительный анализ выявленных нами в данной работе закономерностей полимераналогичных превращений привитых сополимеров ПКА-ПГМА при действии тиомочевинны и опубликованных данных, полученных при проведении аналогичной реакции на привитых сополимерах гидратцеллюлоза - ПГМА, показал, что кинетические параметры (константы скоростей реакции, порядки реакции по концентрации тиомочевинны и ПГМА, эффективные энергии активации) начальных стадий обоих процессов близки. Однако вследствие различной продолжительности протекания процессов максимально -достигаемая степень превращения привитого ПГМА в продуктах реакции при одинаковом композиционном составе сополимеров на основе ПКА и гидратцеллюлозы разная и составляет 70% и 90% соответственно. Более низкая степень превращения α -оксидных групп привитого сополимера ПКА-ПГМА вероятнее всего связана с более плотной упаковкой привитого полимера в тонком поверхностном слое ПКА волокна, тогда как в гидратцеллюлозном волокне он распределен по всему сечению. Эти данные указывают на взаимосвязь строения полимера – матрицы в реакции полимераналогичных превращений привитых сополимеров, содержащих ПГМА, и свойств получаемых серосодержащих производных.

3. Математическое моделирование процесса полимераналогичных превращений привитого сополимера ПКА-ПГМА при действии тиомочевинны

Для установления взаимного влияния параметров процесса получения волокнистого сорбента с комплексобразующими свойствами при взаимодействии модифицированного прививкой полиглицидилметакрилата поликапроамидного волокна с тиомочевинной проведено математическое моделирование.

Для математического описания процесса был выбран и реализован план второго порядка для трехфакторного эксперимента. Области изменения значений варьируемых факторов представлены в табл.2. Такие условия как модуль обработки и содержание ПГМА в привитом сополимере были стабилизированы на постоянном уровне 25 и 37,5 масс. % соответственно. В качестве выходных параметров служили: Y_1 – содержание серы в продуктах реакции, % и Y_2 – окислительно – восстановительная емкость по Fe^{3+} полученного сорбента, ммоль/г.

В результате математического моделирования процесса с учетом оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии, найдены следующие адекватные связи, отражающие количественное влияние исследуемых факторов:

$$Y_1 = 2,45 + 0,68X_1 + 0,16X_2 + 0,36X_3 + 0,27X_1X_3 - 0,32X_2^2 + 0,47X_3^2$$

$$Y_2 = 1,56 + 0,14X_2 + 0,13X_3 + 0,15X_1X_2 + 0,11X_1X_3 + 0,11X_2X_3,$$

Таблица 2

Значения входных параметров процесса взаимодействия тиомочевины с α -оксидными группами привитых сополимеров ПКА – ПГМА.

Факторы	Обозначения	Значения факторов на пяти уровнях плана				
		0	-1	+1	+1,68	-1,68
Концентрация тиомочевины, моль/л	X_1	0,87	0,50	1,25	1,55	0,25
Продолжительность, мин	X_2	30	18	42	50	10
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	X_3	50	44	56	60	40

Полученная математическая модель была использована для решения задачи оптимизации процесса в результате чего установлено, что максимальные значения содержания серы в продуктах реакции взаимодействия α -оксидных групп привитых сополимеров ПКА – ПГМА с тиомочевинной (6,3%) и ОВЕ (3 ммоль/г) достигаются при концентрации тиомочевины – 1,5 ммоль/л; продолжительности – 50 мин, температуре 60°C .

4. Свойства серосодержащего ПКА волокна.

На основании комплексного исследования продуктов реакции полимераналогичных превращений α -оксидных групп привитого ПГМА при действии тиомочевины (при использовании ИК-спектроскопии, элементного анализа и химических методов) и литературных данных установлено строение новых серосодержащих производных привитых сополимеров ПКА-ПГМА.

Исследовано влияние основных параметров процесса полимераналогичных превращений привитых сополимеров ПКА-ПГМА при действии тиомочевины на сорбционную активность полученных волокон.

Данные о зависимости окислительно-восстановительной емкости (ОВЕ) от содержания привитого полимера, температуры реакции и продолжительности процесса взаимодействия тиомочевины с α -оксидными группами привитого ПГМА свидетельствуют о существенном влиянии указанных параметров на сорбционную емкость волокна. Однако их влияние на ОВЕ волокна различно. Если в зависимости от концентрации тиомочевины ОВЕ изменяется симбатно, то

кривые $OBE = f([ПГМА])$ и $OBE = f(t)$ имеют ярко выраженный экстремальный характер. Повышение OBE с увеличением содержания ПГМА в привитом сополимере от 20 примерно до 90% объясняется увеличением концентрации реакционно-способных α -оксидных групп в волокне. Снижение значения OBE при дальнейшем увеличении содержания привитого ПГМА (рис.5), может быть связано с матричным эффектом, обусловленным увеличением плотности привитого сополимера.

Наблюдаемое резкое снижение OBE волокна при проведении реакции при температурах 80°C и 90°C , по-видимому, связано с превращением сорбционно-активных серосодержащих групп в неактивную форму, так как содержание серы в волокне остается достаточно высоким (5,5 и 6,3 % соответственно).

Поскольку известно, что меркаптаны легко образуют соли с окислами тяжелых металлов при замене водорода сульфгидрила на металл, была исследована сорбция ртути полученным волокнистым сорбентом. Оценку сорбционной активности серосодержащего ПКА волокна по отношению к ионам ртути проводили при использовании 0,1 %-ного раствора HgCl_2 в статических условиях при pH 2,0 – 2,5. Сорбционная емкость по Hg^{2+} оказалась равной 0,9 ммоль/г.

Сорбцию ионов меди проводили из водно-солевых растворов сульфата меди с концентрацией Cu^{2+} 50 мг/л. Содержание NaCl в растворе составляло 40 мг/л, время сорбции 24 часа при модуле 500. Предварительно серосодержащее ПКА волокно обрабатывали раствором серной кислоты при температуре 60°C в течение 1 часа с целью раскрытия тирановых циклов и образования сульфгидрильных групп. Показано, что степень извлеченных ионов меди в этих условиях сорбции находится на уровне 55%.

Анализ данных, полученных при исследовании сорбции паров воды показывает, что в результате прививки ПГМА к ПКА волокну сорбция паров воды модифицированным ПКА волокном снижается в условиях достижения равновесия примерно в 1,2 раза во всей области относительной влажности воздуха (рис.6). Уменьшение количества сорбируемой влаги, несмотря на структурные изменения ПКА в процессе прививки, приводящие, как правило, к разрыхлению структуры полимера, можно объяснить частичным протеканием прививочной полимеризации в аморфной фазе ПКА и экранированием амидных групп гидрофобным привитым полимером. Что касается хемосорбционного волокна, то его равновесное влагосодержание повышается по сравнению с привитым сополимером ПКА – ПГМА, являющимся полупродуктом при получении данного волокнистого сорбента. Однако значения равновесного влагосодержания модифицированного серосодержащего ПКА волокна находятся несколько ниже аналогичных показателей для исходного ПКА волокна. По данным изотерм адсорбции рассчитана удельная поверхность хемосорбционного волокна, которая составила $57 \text{ м}^2/\text{г}$, что на несколько порядков выше, чем удельная поверхность ионообменных смол.

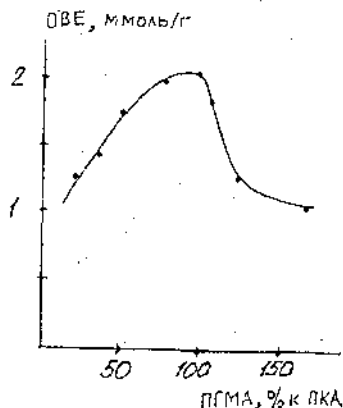


Рис.5. Зависимость окислительно-восстановительной емкости от количества привитого ПГМА

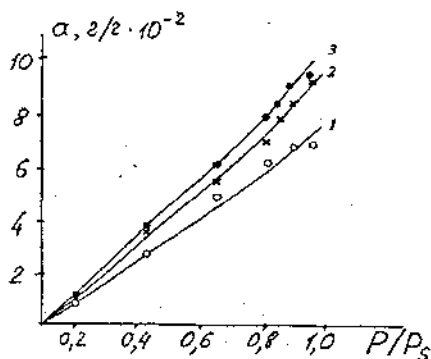


Рис.6 Изотермы адсорбции паров воды различными волокнами
1 – привитой сополимер ПКА-ПГМА;
2 – модифицированное серосодержащее хемосорбционное волокно;
3 – ПКА волокно

5. Технологические аспекты процесса получения хемосорбционного серосодержащего поликапроамидного волокна

Разработку процесса получения хемосорбционного серосодержащего ПКА волокна проводили с использованием лабораторного оборудования и реактора, моделирующего процессы химической модификации волокон методом прививочной полимеризации и получения хемосорбционных волокон в промышленных аппаратах, рекомендованных для аналогичных процессов.

При переходе от лабораторных условий к получению сорбционно-активного волокна на технологическом оборудовании в условиях опытной установки вследствие особенности аппаратного оформления процесса существенно изменяются условия прививочной полимеризации и полимераналогичных превращений привитых сополимеров ПКА-ПГМА (гидродинамический режим циркуляции реакционного раствора через слой волокна, условия теплопередачи) и параметры процесса (концентрации

мономера, вспомогательных веществ и др.). Кроме того, прививочная полимеризация должна проводиться в небольшом объеме реакционного раствора. Поэтому с целью отработки некоторых параметров технологического процесса получения сорбционно - активного серосодержащего ПКА волокна при переходе от процесса модификации к опытным условиям были проведены дополнительные исследования на модельном реакторе. Необходимость корректировки параметров процесса обусловлена не только наличием конструктивных изменений в аппаратном оформлении, но и появлением в таких случаях т.н. эффекта масштабирования.

В результате проведенных исследований была определена последовательность подачи в аппарат H_2O_2 и мономера, выявлено влияние модуля обработки, что позволило повысить конверсию мономера, и уточнены технологические параметры процесса.

Уменьшение модуля обработки с 25 до 3,9 позволило определить параметры проведения синтеза привитых сополимеров ПКА - ПГМА с конверсией мономера 95 - 99 % и эффективностью прививки на уровне 99 %.

Параметры синтеза привитого сополимера ПКА - ПГМА:

Концентрация ГМА, % на первой стадии - 7,69
на второй стадии - 13,02

Температура процесса, °C - 70

Продолжительность прививки, мин на первой стадии - 30
на второй стадии - 30

Обработка привитых сополимеров ПКА - ПГМА водным раствором тиомочевины в аппарате с сильным гидродинамическим потоком реакционного раствора через слой волокна позволила снизить продолжительность обработки до 30 мин вместо 50 мин, найденных по результатам оптимизации данного процесса в условиях без принудительного перемешивания.

На основании полученных экспериментальных данных в лабораторных условиях и отработки процесса на модельном реакторе модификации разработаны технические условия на хемосорбционное серосодержащее ПКА волокно с ОВЕ по Fe^{3+} на уровне 3 ммоль/л и технологический регламент на получение волокна в этих условиях.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения серосодержащего сорбционно-активного ПКА волокна на основе полимераналогичных превращений привитых сополимеров ПКА-ПГМА при действии тиомочевины.

2. Исследованы основные закономерности реакции взаимодействия α оксидных групп привитого ПГМА с тиомочевинной, протекающей в межфазном слое в системе твердое тело-жидкость. Установлено, что степен

полимераналогичных превращений α -оксидных групп в тирановые в привитых сополимерах ПКА-ПГМА находится на уровне 55-70 %.

3. На основании изучения кинетических параметров реакции взаимодействия α -оксидных групп с тиомочевинной определены порядки реакции по концентрации тиомочевинны и содержанию ПГМА, и суммарный порядок начальной скорости реакции. Показано, что реакция характеризуется более низкой эффективной энергией активации (29 кДж/моль), чем процесс аминирования привитых сополимеров ПКА-ПГМА.

4. С использованием метода моделирования получены интерполяционные уравнения, описывающие зависимость содержания серы в продуктах реакции и окислительно-восстановительной емкости полученных волокон от условий проведения процесса полимераналогичных превращений. Определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение модифицированного ПКА волокна с содержанием серы на уровне 6,0 % и с ОВЕ по Fe^{3+} 3 ммоль/г - содержание ПГМА в сополимере - 44,5 %; концентрация тиомочевинны - 1,5 моль/л; температура - 60 °С; продолжительность реакции - 50 мин.

5. На основании комплексного изучения сорбционных свойств полученного модифицированного поликапроамидного волокна показано, что серосодержащее сорбционно-активное ПКА волокно обладает окислительно-восстановительной емкостью по FeCl_3 , равной 3 ммоль/г, и проявляет активность при сорбции ионов ртути. Определена область рабочих температур, в которой сохраняется стабильность сорбционных свойств полученного волокна.

6. Установлено, что в результате химического модифицирования поликапроамидного волокна полиглицидилметакрилатом и его производным, содержащим сульфгидрильные группы, происходит гидрофобизация волокна. Определена удельная поверхность хемосорбционного серосодержащего ПКА волокна, величина которой примерно в 500 раз выше, чем у ионообменных смол.

7. Разработана нормативно-техническая документация на выпуск мелкосерийных партий сорбционно-активного поликапроамидного волокна «полан-Т» в опытных условиях.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Дружинина Т.В., Творогова М.М., Мосина Н.Ю. Реакция взаимодействия α -оксидных групп привитых сополимеров поликапроамида и полиглицидилметакрилата с тиомочевинной// Хим. волокна 1997.-№5.- С.13-16.
2. T.V.Druzhinina, M.M. Tvorogova and N.Yu. Mosina. Reaction of α -oxide groups in graft copolymers of polycaproyamide and polyglycidyl methacrylate with thiourea// Fibre chemistry/ - 1997/-Vol.29.- №5.- P.282-286.
3. Творогова М.М., Дружинина Т.В. Получение сорбционно-активных серосодержащих полиамидных волокон.// Тез. докл. Всероссийской научно-

- технической конференции молодых ученых «Современные проблемы аэрокосмической науки». Жуковский. ЦАГИ.-1999.- С.194.
4. Дружинина Т.В., Назарьина Л.А., Творогова М.М., Смоленская Л.М. Сорбция тяжелых металлов хемосорбционными волокнами // Международная конференция «Инженерная защита окружающей среды»- М.-2000.- С.33-34.
 5. Дружинина Т.В., Творогова М.М., Ганюшкина Ю.В. Сорбция паров воды хемосорбционным поликапроамидным волокном с серосодержащими функционально-активными группами//Хим. волокна.-2000.-№3.-С.33-36.

ИД № 01809 от 17.05.2000

Подписано в печать 20. 11. 2000
Сдано в производство 20. 11. 2000
Формат бумаги 60x84/16 Бумага множ.
Усл.печ.л. 1,0 Уч.-изд.л. 0,75
Заказ 516 Тираж 80

Электронный набор МГТУ, 117918, Москва, Малая Кагужская, 1