

## ИЗУЧЕНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА И ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов, А.Д. Воронина

*ГОУ ВПО Волжский политехнический институт (филиал)*

*Волгоградского государственного технического университета, г. Волжский*

*✉ [butov@volpi.ru](mailto:butov@volpi.ru)*

Работа посвящена изучению реакции привитой сополимеризации поликапроамида и глицидилового эфира метакриловой кислоты в присутствии различных иницирующих систем с целью получения наибольшего выхода привитых сополимеров — перспективных сорбционных материалов.

**Ключевые слова:** иницирующие системы, привитая полимеризация, поликапроамид.

## STUDYING OF THE IMPARTED COPOLYMERIZATION OF POLYCAPROAMIDE AND GLICEDILE AN ETHER METACRILY THE ACIDS IN THE PRESENCE OF VARIOUS INITIATING SYSTEMS

E.A. Perevalova, G.M. Butov, A.D. Voronina

*Volgsky polytechnical institute (branch)*

*of the Volgograd state technical university, Volgsky*

*✉ [butov@volpi.ru](mailto:butov@volpi.ru)*

Work is devoted studying of reaction of the imparted copolymerization of polycaproamide and glicedile an ether metacrily the acids in the presence of various initiating systems for the purpose of reception of the greatest exit of the imparted copolymers — the perspective sorptional materials.

**Keywords:** the initiating systems, the imparted polymerisation, polycaproamide.

Сорбционные материалы на основе различных волокон, в том числе и поликапроамидных, в последние годы достаточно широко используются для очистки различных сред. Для качественной очистки волокнистые материалы должны обладать высоким значением статической обменной емкости, которая

напрямую зависит от количества привитого сополимера в волокне. Введение сорбционно-активных групп в макромолекулу поликапроамида (ПКА) осуществляют с помощью метода привитой сополимеризации, эффективность которого во многом зависит от применяемой иницирующей системы.

Целью данного исследования является изучение влияния типа иницирующих систем на выход привитого сополимера (ПСП) поликапроамид и глицидилового эфира метакриловой кислоты (ГМА), а также выбор иницирующей системы, перспективной с научной и практической сторон.

При использовании метода привитой сополимеризации ПКА не происходит нарушение регулярности строения основной полимерной цепи [1], а распределение привитого сополимера происходит по поверхности модифицируемого волокна, что повышает сцепляемость между волокнами и, как следствие, улучшает последующую переработку.

Для синтеза ПСП различного состава широко применяется иницирование с помощью окислительно — восстановительных систем (ОВС). Особенностью окислительно — восстановительного иницирования

является низкая энергия активации — 50,1 — 83,6 кДж/моль, что позволяет проводить сополимеризацию при более низких температурах [2].

Влияние типа ОВС на выход привитого сополимера исследовали на двух системах:  $Fe^{2+} — H_2O_2$  и  $Cu^{2+} — H_2O_2$ . В обеих системах одним из компонентов является пероксид водорода. Именно он служит источником радикалов. В зависимости от второго компонента ОВС пероксид водорода может быть либо восстановителем, либо окислителем. В системе  $Cu^{2+} — H_2O_2$  пероксид водорода является восстановителем (схема 1), в системе  $Fe^{2+} — H_2O_2$  — окислителем (схема 2).

Распад иницирующих систем на радикалы протекает в соответствии с уравнениями [3]:

Для оценки эффективности каждой из систем провели ряд кинетических исследо-

Схема 1	Схема 2
$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + \cdot OOH + H^+$ $Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + Cu^{2+}$ $H_2O_2 + \cdot OOH \rightarrow \cdot OH + O_2 + H_2O$ $Cu^+ + \cdot OH \rightarrow Cu^{2+} + OH^-$	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + HO^- + Fe^{3+}$ $Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$ $H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HOO\cdot + H_2O$ $Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HOO^-$ $Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$

ваний, варьируя следующие факторы: концентрацию растворов  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , раствора  $H_2O_2$ , время и температуру стадии иницирования, оставляя при этом неизменными условия проведения второй стадии — привитой сополимеризации. Кинетику процесса оценивали по приросту выхода ПСП гравитационным методом. Проведенные кинетические исследования позволяют оценить влияние каждого из параметров процесса иницирования на выход ПСП и установить

целесообразные интервалы их варьирования.

При изучении влияния содержания ионов двухвалентных меди и железа на волокне было установлено, что данные металлы оказывает каталитическое действие на привитую полимеризацию. С увеличением концентрации растворов солей металлов до 0,007–0,01 моль/л выход ПСП возрастает. При этом было установлено, что в случае использования системы  $Fe^{2+} — H_2O_2$  выход

ПСП примерно на 7–10% выше, чем в случае использования при тех же условиях системы  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Дальнейшее увеличение концентрации растворов металлов не оказывает заметного влияния на количество образовавшегося ПСП. Также было установлено, что избыточное содержание ионов металлов в волокне затрудняет их удаление при промывке и приводит к нежелательной окраске волокна.

Исследования показали, что при увеличении концентрации раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 0,05–0,06 моль/л, количество ПСП возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  не оказывает заметного влияния на выход ПСП. Кроме того, при слишком высокой концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  затрудняется его удаление при промывке волокна, что может привести к нежелательной побочной реакции — гомополимеризации ГМА.

Температура процесса иницирования не должна превышать 25–300°C. Общая продолжительность иницирования составляет 50–55 мин. Соблюдая выбранные технологические параметры, было получено модифицированное волокно, содержащее 30–35 % ПСП.

Проведенные исследования показали, что при использовании системы  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  выход ПСП в среднем на 7–10% больше, чем в случае системы  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ , при прочих равных условиях и ее применение позволяет увеличить выход ПСП.

Ранее нами разработан технологический процесс получения модифицированных волокон на основе ПКА [2], в котором предусмотрено многократное использование после укрепления растворов инициаторов,

что является крайне важным для практического применения. Проведенные эксперименты показали, что в отработанных растворах инициаторов практически не содержится  $\text{Fe}^{2+}$ , тогда как содержание ионов меди (II) практически не изменилось. Уменьшение количества ионов железа можно объяснить тем, что они не восстанавливаются в соответствии с уравнением (2) или протекают вторичные реакции окисления образовавшегося  $\text{Fe}^{2+}$  (возможно кислородом, растворенным в воде). Все это делает невозможным многократное использование растворов инициаторов на основе системы  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Для многократного использования растворов железа (II) необходимо дополнительно вводить восстановитель, что значительно усложнит процесс, снизит его стабильность и эффективность. Поэтому целесообразней использовать в качестве окислительно-восстановительной системы  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Список литературы

1. Сугак В.Н. Поверхностное модифицирование высокопрочных нитей на основе ароматических полиамидов // Хим. волокна. — М., 1998. — №3. — С.10–13.
2. Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна// Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77. Вып. 1. — С.148–151.
3. Долгопоск Б.А. Окислительно-восстановительные системы как источник свободных радикалов/ Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова — М.: Наука, 1972. — 240с.