

**РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОНОБМЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

**DEVELOPMENT FUNCTIONAL IONCHENGING POLYMERS ON
BASE INDUSTRIAL DEPARTURE**

*Панжиев Улугбек – Ректор Каршинского международного
университета « Экономика и инженерия» Доцент кафедры,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2385-771X>*

*Турдиев Жасурбек – Каршинский государственный технический
университет « Экология и охрана окружающей среды»
докторант кафедры ,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2578-0433>*

Panjiev Ulug‘bek – Rector of Karshi International University "Economics and
Engineering" Associate Professor of the Departmen,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2385-771X>

Turdiyev Jasurbek – Karshi State Technical University "Ecology and
Environmental Protection" doctoral student of the Department
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2578-0433>

Аннотация: В статье рассмотрены некоторые возможности и закономерности синтеза новых ионообменных материалов на основе отходов полиакрилонитрила. Выявлены физико-химические закономерности процесса фосфорилирования волокон ПАН катализаторами Фриделя—Крафтса, а также прикладные методы получения на их основе поликомплексонов. Кроме того, исследование некоторых прикладных свойств волокнистых ионообменных материалов показало, что разработанные иониты обладают специфическими свойствами. Практическая особенность проведённых исследований заключается в том, что на основе фосфорилирования боковых цепей полиакрилонитрильных волокон методом поликонденсации можно разработать сорбенты с высокими сорбционными свойствами.

Abstract: The article reviews certain possibilities and regularities in the synthesis of new ion-exchange materials based on polyacrylonitrile waste. The physicochemical regularities of the phosphorylation process of PAN fibers using Friedel–Crafts catalysts, as well as practical methods for obtaining polycomplexones based on this process, are identified. Furthermore, the study of some practical properties of fibrous ion-exchange materials showed that the developed ion exchangers possess specific properties. The practical significance of

the conducted research lies in the fact that, based on the phosphorylation of the side chains of polyacrylonitrile fibers by the polycondensation method, it is possible to develop sorbents with high sorption properties.

Ключевые слова: Ионит, сорбент, поликонденсация, катализаторы Фриделя-Крафтса, статическая обменная ёмкость, динамическая обменная ёмкость, полиакрилонитрил, селективность, комплексное соединение.

Keywords: Ionite, sorbent, polycondensation, Friedel–Crafts catalysts, static exchange capacity, dynamic exchange capacity, polyacrylonitrile, selectivity, complex compound.

Авторизоваться. Получение ионообменных и комплексообразующих функциональных полимеров, изучение и разработка фундаментальных аспектов процессов их синтеза являются одной из актуальных проблем физической и высокомолекулярной химии [1]. Изучение физико-химических особенностей образования ионообменников и поликомплексонов является основным инструментом решения этой проблемы и создает возможность получения ионообменных полимерных материалов с заданным составом и комплексными свойствами путем управления процессами синтеза [2]. Для сорбентов со сложными свойствами особенно важным является свойство селективности. Основным способом повышения селективности является размещение в молекулах полимеров, входящих в состав ионообменных материалов, в особой последовательности функциональных групп, обладающих высоким сродством к поглощаемому продукту.

Производство сорбентов с селективными свойствами на основе волокнистых материалов имеет ряд преимуществ. В частности, благодаря большой удельной поверхности они обеспечивают высокую эффективность высокоскоростных процессов сорбции и десорбции, а также очистки предельно малых количеств токсичных веществ из окружающей среды. Технологии с использованием ионообменных материалов позволяют выделять до 90% йода и брома из природных солевых растворов в водорослях, нефтяных и газовых месторождениях. Их используют для концентрирования растворов биологически активных веществ, получения каталитических систем с наночастицами металлов [3]. При производстве таких ионообменных волокнистых материалов широко используется полиакрилонитрильное волокно «нитрон» – продукция АО «Навоиазот» в нашей Республике. Поскольку полиакрилонитрильное волокно содержит реакционноспособную нитрильную группу, оно легко подвергается химическим изменениям, и на его основе получают различные ионообменные и комплексообразующие материалы. До настоящего времени исследования в области получения сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна носили преимущественно практический характер, и разработка фундаментальных аспектов процесса синтеза сорбентов является актуальной задачей. Поэтому на сегодняшний день изучение физико-химических особенностей формирования и свойств

анионитов и поликомплексонов на основе волокна «нитрон» является актуальным как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Анализ литературы. Результаты анализа литературы показывают, что модификации полиакрилонитрила в прошлом уделялось большое внимание. В частности, зарубежные и узбекские учёные в своих научных исследованиях внесли значительный вклад в решение проблем синтеза ионообменных полимеров путём химической модификации нитрильных групп полиакрилонитрила [4-5]. В этой связи основное внимание уделяется получению водорастворимых полимеров, используемых в нефтехимической промышленности, путём гидролиза полиакрилонитрила.

Однако физико-химические закономерности процесса модификации этого полимера, особенно катализаторами Фриделя-Крафтса, и практические методы получения поликомплексонов на их основе до сих пор не изучены. Получение новых типов волокнистых ионитов и поликомплексонов, изучение физико-химических закономерностей их свойств и создание полимерных материалов с особым комплексом свойств [6].

Научная значимость исследования заключается в определении оптимальных условий создания ионообменных и комплексообразующих полимерных материалов сильно- и слабоосновной природы на основе полиакрилонитрильного волокна.

Научные исследования выявили физико-химические основы химической модификации ПАН-волокна фосфорсодержащими соединениями на основе реакции Фриделя-Крафтса.

Реакция волокна «Нитрон» с катализаторами Фриделя-Крафтса проводилась при температуре 333–393 К, однако при этих условиях не наблюдалось никаких изменений свойств волокна «Нитрон», то есть при этих условиях не происходило взаимодействия -CN-групп волокна «Нитрон» с $RS1_3$. Поэтому для реакции модификации использовали частично обработанный гидроксиламином (ГА), то есть активированный «нитрон». В этом случае волокно, модифицированное ГА, имело ионообменную емкость, равную 1 мг-экв/г по HCl. Последующую реакцию проводили при температуре 373 К в течение 5 часов; при этих условиях полимер, модифицированный $RS1_3$, имел статическую обменную емкость (SAS) по HSI 3,2 мг-экв/г. Это значение SAS указывает на превращение 36% SN-групп в амидофосфатные группы.

На потенциометрических кривых продукта фосфорилирования наблюдаются два скачка, соответствующие значениям rK 5,3 и 3,3. В ИК-спектрах образцов, модифицированных $RS1_3$, уменьшилась интенсивность линии поглощения при 2240 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям нитрильных групп, и появились новые линии поглощения при $3200 - 3500$ и 1580 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям групп NH. Наблюдалась линия поглощения при 1640 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы R-ON.

ПАН RS1₃, физико-химические особенности процесса изучены недостаточно. В работах указанных авторов модификация RS1₃ приводила к разрушению структуры волокон и растворению полимера. Поэтому процесс модификации проводили в присутствии сшивающего агента гидразина, в результате чего было установлено образование трёхмерных сеток в структуре полимера, что повышало химическую устойчивость сорбента.

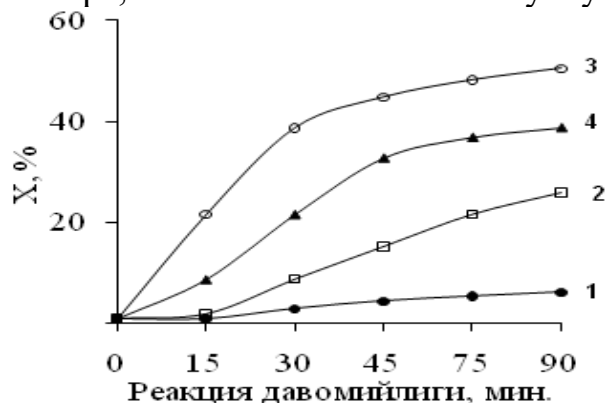


Рисунок 1. Зависимость степени изменения нитрильных групп от продолжительности реакции при взаимодействии ПАН-волокна с RS1₃.

реакций 1, 2, 3, 4 составляют 338, 348, 363, 373K соответственно (модуль ванны 1:50; [RS1₃] = 5%, [RS1₃] = 0,7%).

С увеличением времени реакции и температуры степень изменения -SN групп в полученных волокнах увеличивается. (Степень изменения -SN групп определялась путем изучения ИК-спектров исходных и модифицированных волокон и определения ПАВ методом НСИ) (рисунок 1).

Проведение реакции при температуре выше 365 K приводит к снижению степени превращения. Наиболее интересным аспектом полученного результата является то, что продукты реакции, полученные менее чем за 30 минут, представляли собой плотную, вязкую систему. Было обнаружено, что дальнейшее увеличение времени реакции приводило к образованию прочных волокон. Так, в первые 30 минут образовывались только продукты фосфорилирования, затем протекала реакция фосфорилирования и прочность волокна возрастала. В этих условиях было получено модифицированное волокно с показателем SAS 5–5,5 мг-экв/г. Показано, что модифицированные волокна, полученные в присутствии закалочного агента, устойчивы к воздействию растворов кислот и щелочей, а также растворителей типа ПАН. В результате изучения кинетики процесса было определено уравнение скорости реакции взаимодействия волокна «нитрон» с RS1₃, которое имеет следующий вид:

$$V = K [PC1_3]^{1,3} \cdot [CN]^1$$

Видно, что, несмотря на гетерогенность процесса, реакция имеет первый порядок как по RS1₃, так и по нитрильным группам полимера. Наблюдаемое поведение можно объяснить высокой удельной поверхностью волокна, что облегчает доступ полимера к нитрильным группам, как и в гомогенных реакциях.

Нерастворимость полученного полимера в ПАН-растворителях свидетельствует о наличии в нем трехмерных структур.

Для оценки основности функциональных групп ионита ПУР-3 построены кривые потенциометрического титрования в координатах

уравнения Гендерсона-Гессельбаха. Значения r_K функциональных групп α составляют 4,2 и 6,2, что свидетельствует о слабых основных свойствах полученного ионита.

Таким образом, результаты исследований показали, что процесс модифицирования волокна «нитрон» фосфорными основаниями подчиняется закономерностям, наблюдаемым в гомогенных реакциях.

Для получения покрытых ионообменных материалов ПАН модифицировали $RS1_3$. Реакцию проводили в воде и изопропанол, которые образовывали гомогенные растворы с $RS1_3$ при любых соотношениях и температурах.

Как видно из рисунка 2, при проведении реакции при температуре 373K в 50%-ном водном растворе $RS1_3$ в течение 6 часов величина САС сорбента в пересчете на НСИ не превышает 2,0 мг-экв/г, что составляет 34% от степени изменения.

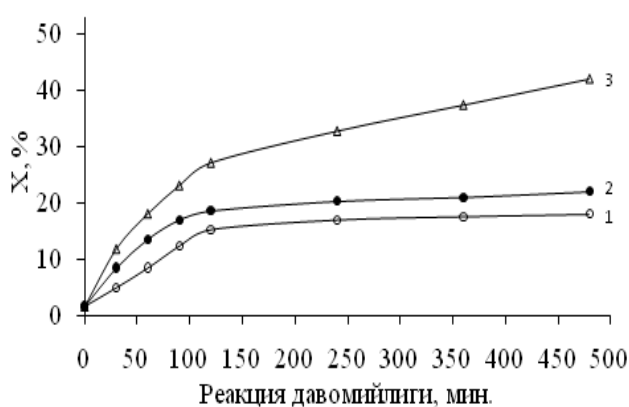


Рисунок 2. Изменение степени модификации нитрильной группы в зависимости от продолжительности реакции при воздействии $RS1_3$ на ПАН-волокно.

реакции 1, 2 и 3 составляют 353, 363 и 373 K соответственно (модуль ванны 1:50; $[RS1_3] = 50\%$).

3% $RS1_3$ в реакционную смесь активировало процесс, и величина SAS полученных волокон резко возросла, достигнув 3,5 мг-экв/г.

На основании полученных результатов рассчитан порядок реакции $RS1_3$ + ортофосфорная кислота и ПАН по группам SN-. Уравнение скорости реакции взаимодействия $RS1_3$ с ВОЛОКНОМ «Нитрон» выглядит следующим образом:

$$V = K [PC1_3OФK]^{1,2} \cdot [CN]^{0,75}$$

Для определения структуры полученного сорбента был проведен анализ количества функциональных групп. Значение SAS, соответствующее каждой функциональной группе, представлено в таблице 1.

Таблица 1

$RS1_3$ в водном растворе модифицированного ПАН-волокна
Результаты определения функционального состава
 $[PC1_3] = 50\%$, $[OФK] = 3\%$, $T = 373K$

SAS, мг- экв /г						
По данным NS I	В 0,1н NaCl	10 % NaCl	первичная аминогруппа	вторичная аминогруппа	третичный аминогруппа	Согласно NS IO
						4

3.7	1.6	1.6	0,4	1.6	3.4	5.4
3.9	1.8	1.8	0,5	1.5	3.9	5.9
4.4	2.0	1.9	0,5	1.7	4.6	6.8

Аналогичные результаты получены при модификации ПАН-волокна в бутанольном растворе РС1-3. Присутствие ПАВ на ошской соли свидетельствует о том, что нониты (ПУР-3), образующиеся в результате модификации ПАН-волокна РС1-3, имеют не только слабоосновные, но и сильноосновные группы. Установлено, что количество сильноосновных групп в результате модификации волокна «Нитрон» РС1-3 в органической среде выше, чем в реакциях модификации в водных растворах.

При модификации ПАН-волокна ортофосфорной кислотой (ОФК) значение ПАС волокна не превышало 1,6 мг -экв /г. Известно, что значение ПАС сорбентов зависит от количества функциональных групп, обеспечивающих их адсорбционную способность. Количество функциональных групп может быть увеличено за счет удлинения боковых цепей модифицированного полимера. Такое удлинение было достигнуто при модификации волокна «нитрон» ЭДА в присутствии дихлорэтана (ДХЭ), что привело к увеличению ПАС сорбента (ПУР-2) до 6,0 мг-экв/г.

Анализ и результаты. Очевидно, что добавление ДХЭ при модификации волокна «нитрон» ортофосфорной кислотой приводит к протеканию реакции поликонденсации между компонентами и удлинению олигомерных цепей. Полученные результаты выявили возможность получения сорбентов с высокой обменной емкостью путем поликонденсации боковых цепей полимера.

Как упоминалось выше, активность нитрильных групп в реакции с некоторыми азотистыми основаниями при нормальных условиях очень слаба. Поэтому полимеры активируются при работе с растворами RS1₃ в процессе модификации нитрильных групп. Механизм этого наблюдаемого явления был предложен ранее и заключается в том, что нитрильные группы волокна реагируют с RS1₃ с образованием амидофосфатных групп, которые легко обмениваются на аминоксодержащие группы и возвращают RS1₃ в реакционный раствор. Однако в литературе [6] не представлено данных, полностью подтверждающих этот механизм. Для доказательства предложенного механизма каталитического действия RS1₃ было изучено взаимодействие RS1₃ с предварительно активированным ПАН. Активация волокна «нитрон» проводилась водными растворами RS1₃. Ионообменная емкость модифицированного этим методом волокна составила 1 мг-экв/г. Реакция между активированным волокном «нитрон» и RS1₃ проводилась при температуре 373 К в течение 5 часов. Значение SAS полимера, полученного в этих условиях, составило 3,2 мг -экв/г (неактивированный «нитрон» не реагирует с ортофосфорной кислотой).

Качественные реакции реакционной смеси и синтезированных полимеров показали, что полимер, модифицированный RS13, не содержит производных RS13, тогда как оставшаяся реакционная смесь содержит RS13.

активированных RS1₃ и модифицированных RS1₃, показали исчезновение линий поглощения, характерных для амидофосфатных групп в образце.

Выводы и предложения. Таким образом, полученные результаты по химическим превращениям волокна «нитрон» в присутствии RS1₃ с различными аминами подтвердили ранее предложенный механизм каталитического действия RS1₃.

Практическая значимость работы заключается в том, что установлено, что полученные ионообменные материалы и поликомплексоны могут быть использованы для удаления дихромат-ионов из сточных вод, полимерные реагенты, содержащие арсеназо(III), могут быть использованы для анализа тяжелых металлов, а комбинированные бактерицидные материалы на основе йодсодержащих ионитов позволяют достичь эффективных результатов при лечении осложненных некротических заболеваний.

Список литературы

1. Ергожин Е.Е., Таусарова Г.Б. Иониты нового поколения.//Журнал «Высокомолекулярные соединения. Серия А. № 4, 2015 г. стр. 34-39.
2. Панджиев У.Р., Касимова Ф.Б. Получение ионитов для очистки сточных вод на основе чикинди.// Журнал «Композиционные материалы», №4, 2015. С. 17-19.
3. Панджиев У.Р. Изучение основных закономерностей и оптимизация равновесия ионита с внешним раствором.//Журнал. Нефть и газ Узбекистана, №1, 2016. С. 35-39.
4. Салдадзе К.М. Иониты и ионообменные смолы.-М.:Химия.1999.-с.367.
5. Лейкин Д.С. Динатрий 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфонат – иммобилизованный реагент для определения железа(III) // Журнал общей химии. 2011.- Т. 81. - № 4. - С.739-742 .
6. Русанов А.Д. Сорбция Cr(VI) на анионообменном волокнистом материале на основе нитрона . // Журнал прикладной химии. 2002. - Т. 75, № 1, - С. 71-74.
7. <https://jurnal.sambhram.uz/index.php/JOURNAL/article/view/96>
8. <https://elibrary.ru/item.asp?id=42466450>
9. <https://www.id-yug.com/images/id-yug/Bulatov/2018/5/PDF/V5-231-234.pdf>
10. <https://id-yug.com/images/id-yug/Bulatov/2020/5/PDF/2020-5-212-213.pdf>