



УДК 544.546:66-922.3+544.723.21

© 2012

Ю. В. Бондарь, Д. Х. Хан

## **Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами**

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

*С использованием радиационно-индуцированной прививочной полимеризации мономера “акриловая кислота” на поверхность нетканых полипропиленовых волокон был синтезирован химически активный материал с карбоксильными группами. Проведено исследование влияния экспериментальных параметров на степень прививочной полимеризации акриловой кислоты. Оптимизированы условия синтеза из 20%-го водного раствора мономера при 70 °С.*

Полимерные волокнистые химически активные материалы в настоящее время находят широкое применение в процессах очистки сточных вод и/или сорбционного концентрирования ценных металлов [1–5]. Такие материалы благодаря высокоразвитой поверхности характеризуются оптимальными кинетическими параметрами, низким сопротивлением фильтрующего слоя, что позволяет их эффективно использовать в статических и динамических режимах сорбции. Удобная форма волокнистых материалов дает возможность упростить стадию отделения сорбента от раствора, а также возвращать материалы для повторного использования, что обуславливает их преимущества по сравнению с гранулированными и мелкодисперсными неорганическими сорбентами.

Полипропиленовые волокна являются перспективной основой для синтеза хемиактивных материалов. Это обусловлено тем, что полипропилен (ПП) имеет не только прекрасные физико-химические свойства (низкая плотность 0,91–0,92 г/см<sup>3</sup>, эластичность, устойчивость к двойным изгибам, высокая стойкость к действию кислот, щелочей, органических растворителей, нетоксичность), но и низкую себестоимость.

Широко используемым методом модификации химически инертной основы ПП является радикальная прививочная полимеризация [6], позволяющая вводить на поверхность (и в объем) инертной полимерной матрицы и химически закреплять нано(микро)цепи вторичного мономера с желаемой функциональной группой, контролируя при этом длину и плотность привитых цепей. Прививочная полимеризация может быть инициирована как хими-

ческими, так и радиационными методами. Интенсивно развиваемое направление модификации полимерных материалов получила радиационно-индуцированная прививочная полимеризация под воздействием потока высокоэнергетичных электронов [7–10]. Радиационные методы относятся к “зеленым технологиям”. Их неоспоримыми преимуществами являются экономичность и эффективность использования для модификации промышленно выпускаемого ассортимента полимеров (пленки, гранулы, волокна), готовых изделий, больших площадей или локальных участков.

Синтезу хемиактивных материалов с карбоксильными группами на основе разнообразных полимерных матриц (пленки, волокна, текстиль) путем радиационно-индуцированной прививочной полимеризации мономера “акриловая кислота” посвящено немало публикаций. Такие материалы нашли применение в качестве ионообменников при очистке сточных вод [11], ионопроводящих мембран для химических источников тока [12], а также как матрицы-прекурсора для получения гибридных нанокомпозитов.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты исследования радиационно-индуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) на полипропиленовые волокна с целью нахождения оптимальных условий синтеза хемиактивного полимерного материала с карбоксильными группами.

**Материалы и методы исследования.** В качестве полимерной основы для проведения радиационно-индуцированной прививочной полимеризации АК (Aldrich) служил нетканый материал из полипропиленовых волокон производства фирмы “Toray-Saehan Co. Ltd”, характеризующийся плотностью 120 г/м<sup>2</sup>, степенью кристалличности 65% и толщиной 1 мм.

Для инициации прививочной полимеризации полипропиленовые волокна облучали потоком ускоренных электронов с энергией 1,0 МэВ на ускорителе конвейерного типа ЭЛВ-04 (Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, РФ). После облучения материал хранили в эксикаторе при комнатной температуре. Радиационно-индуцированную прививочную полимеризацию проводили на 2–5 сут после электронно-лучевого облучения.

Прививочную полимеризацию АК на облученные полипропиленовые волокна проводили в колбе с водным раствором мономера. Реакционный раствор насыщали азотом; колбу плотно зарывали и термостатировали при заданной температуре. После завершения реакции образец с привитыми цепями полиакриловой кислоты (ПАК) тщательно отмывали горячей водой в аппарате Сокслета от адсорбированных гомополимеров и непрореагировавших мономеров в течение 6–12 ч, сушили в вакуумном шкафу при 80 °С до постоянного веса.

Степень прививочной полимеризации (степень прививки) АК ( $Q_{\text{пр}}$ , %) рассчитывали по результатам гравиметрического анализа — по приросту веса после реакции:

$$Q_{\text{пр}} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  и  $m_1$  — массы образца до и после прививки соответственно.

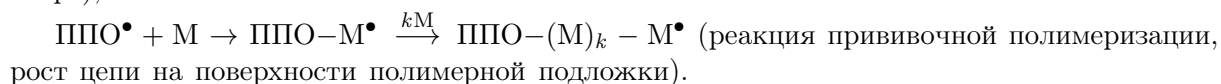
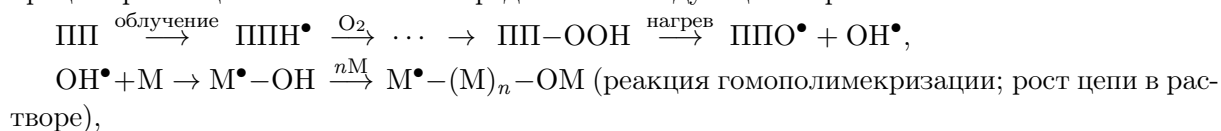
Плотность карбоксильных групп привитых цепей ПАК, введенных в полипропиленовые волокна в результате прививочной полимеризации ( $S_{\text{-COOH}}$ , ммоль/г), определяли по формуле:

$$S_{\text{-COOH}} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 1000}{m_1 M_{\text{АК}}},$$

где  $M_{\text{АК}}$  — молекулярная масса АК.

Исследование морфологии модифицированных волокон проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4100 (СЭМ-исследования). Наличие функциональных групп регистрировали на ИК-спектрометре Perkin Elmer Golden Gate Single Reflection ATR system.

Для проведения прививочной полимеризации использовали метод предоблучения на воздухе, когда стадии облучения и прививочной полимеризации разделены во времени [7–10]. В результате радиационного облучения полимерной матрицы ускоренными электронами на воздухе образуются первичные алкилрадикалы, которые в присутствии кислорода воздуха моментально трансформируются в перекиси и гидроперекиси (в основном). Последние термически стабильны при комнатной температуре и распадаются при нагревании с образованием макрорадикалов (ППО•) и гидроксилрадикалов (ОН•). Макрорадикал предоставляет место для прививки мономера (М), в то время как гидроксилрадикал может инициировать реакцию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей  $M_n$ ). Схематически процесс роста цепей может быть представлен следующим образом:



Обрыв цепи может происходить различными путями. Механизм радиационно-индуцированной прививочной полимеризации обсуждался во многих научных публикациях [7–10]. Отметим, что в результате радиационного облучения полимерной матрицы на воздухе в реакционном растворе параллельно идут два процесса — прививочной полимеризации и гомополимеризации (сополимеризация мономеров в растворе без участия в прививочном процессе). Процесс гомополимеризации — нежелательный, побочный — приводит к уменьшению концентрации мономера в растворе, увеличению вязкости реакционного раствора вследствие накопления длинных гомополимерных цепей, уменьшению диффузионной подвижности мономера и, как следствие, к уменьшению степени прививки. Процесс гомополимеризации можно подавить соответствующим ингибитором. В качестве ингибитора используют соли переходных металлов, неорганические и органические кислоты и пр. Подбор ингибитора и его концентрацию осуществляют экспериментально [7–10, 13].

**Влияние поглощенной дозы на  $Q_{\text{пр}}$ .** Предварительные исследования показали, что процесс прививочной полимеризации АК на полипропиленовые волокна проходит медленно при невысоких температурах (30 и 50 °С) и в растворах с низкой концентрацией мономера (5 и 10%). Даже при большом времени реакции степень прививки имела низкие значения. Для исследования были выбраны следующие экспериментальные условия: температура 70 °С и концентрация мономера 20%.

Результаты исследования влияния поглощенной дозы ионизирующего излучения ( $D_{\text{пог}}$ ) на степень прививки из 20%-го раствора АК при 70 °С демонстрирует рис. 1. Указанная зависимость имеет линейный характер при увеличении  $D_{\text{пог}}$  до 120 кГр. Это связано с тем, что с увеличением  $D_{\text{пог}}$  возрастает количество активных центров радиационной прививки, что в свою очередь приводит к увеличению  $Q_{\text{пр}}$ . Такой же характер зависимости обсуждался в более ранней публикации [14]. Так как толщина нетканого материала составляла 1 мм, для дальнейших экспериментов было выбрано значение  $D_{\text{пог}} = 100$  кГр, позволяющее полу-

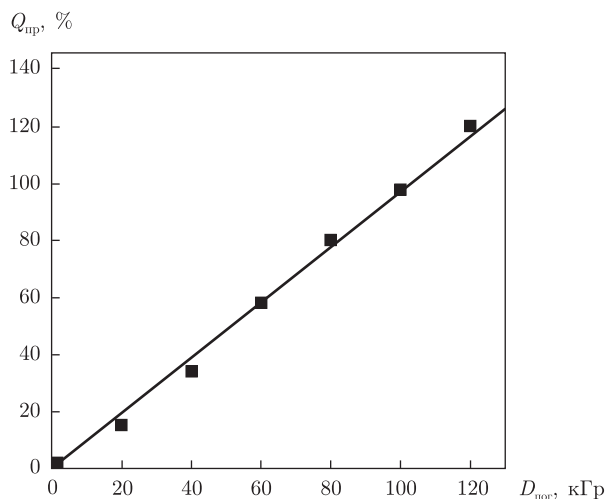


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы на степень прививочной полимеризации АК на полипропиленовые волокна. Концентрация АК 20%; температура 70 °С, время реакции 2 ч

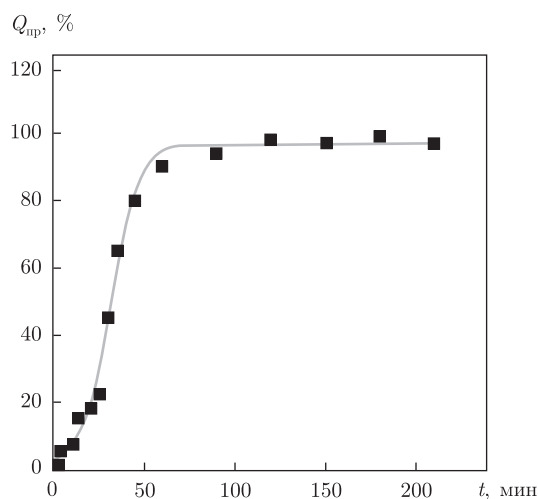


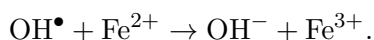
Рис. 2. Влияние времени прививочной полимеризации на степень прививочной полимеризации АК на полипропиленовые волокна. Поглощенная доза 100 кГр; концентрация АК 20%; температура 70 °С

чить образцы с равномерным распределением активных центров по поверхности и объему облученного материала.

**Влияние времени реакции на  $Q_{\text{пр}}$ .** Кинетическая кривая прививочной полимеризации представлена на рис. 2. На первом этапе реакции (0–60 мин)  $Q_{\text{пр}}$  почти линейно возрастает с увеличением времени прививочной полимеризации и достигает насыщения в интервале 90–120 мин. Следует отметить, что после 60-минутной реакции вязкость реакционного раствора увеличивалась, а после 150-минутной реакции раствор превращался в густой гель. Это означает, что максимальное значение  $Q_{\text{пр}}$  (около 100%), полученное при выбранных экспериментальных условиях, ограничивается процессом гомополимеризации.

**Влияние ингибитора на  $Q_{\text{пр}}$ .** Ранее отмечалось, что гомополимеризация — побочный процесс прививочной полимеризации, чье влияние на степень прививки можно уменьшить добавлением соответствующего ингибитора. В качестве ингибитора широко исполь-

зуют соль Мора —  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полагают, что ионы двухвалентного железа участвуют в реакции деактивации гидроксилрадикала, инициирующего реакцию гомополимеризации [9, 10, 13, 14]:



Подбор ингибитора и его концентрацию осуществляют экспериментально, так как ионы переходных металлов могут инициировать распад гидроперекисей уже при комнатной температуре ( $\text{ПП-ООН} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{ППО}^\bullet + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ ), а также деактивировать прививочный процесс ( $\text{ППО}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{ППО}^- + \text{Fe}^{3+}$ ), что ведет к уменьшению  $Q_{\text{пр}}$ .

Табл. 1 демонстрирует следующее: при выбранных экспериментальных условиях ( $D_{\text{пог}}$  100 кГр; время реакции 2 ч, температура 70 °С, концентрация АК 20%)  $Q_{\text{пр}}$  возрастает почти в 6 раз, т. е. с 98% до максимального значения 580% при массовом содержании соли Мора в растворе  $5 \cdot 10^{-4}\%$ . Таким образом, подбирая концентрацию ингибитора, удается значительно увеличить степень прививки АК в пределах выбранных экспериментальных условий. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации ингибитора  $Q_{\text{пр}}$  уменьшается, по-видимому, в связи с деактивацией прививочного процесса. Такая же тенденция была получена при проведении прививочной полимеризации АК из растворов с более низкими значениями концентрации мономера — 15 и 10% (см. табл. 1).

**Физико-химические характеристики модифицированных полипропиленовых волокон.** Было проведено СЭМ-исследование поверхности первичных и модифицированных волокон. Первичные полипропиленовые волокна имели диаметр 20 мкм. После прививочной полимеризации АК диаметр волокон увеличивался в зависимости от степени прививки: 56% — 27 мкм; 84% — 28 мкм; 178% — 31 мкм. СЭМ-изображения показали, что привитые цепи ПАК образуют гомогенный равномерный слой на полипропиленовых волокнах со средними значениями степени прививки — 70–200%.

В результате радиационно-индуцированной прививочной полимеризации АК на поверхности полипропиленовых волокон появились ковалентно закрепленные химически активные карбоксильные группы. Рис. 3, а иллюстрирует ИК-спектры первичных полипропиленовых волокон и полипропиленовых волокон с привитыми цепями ПАК с разными степенями прививочной полимеризации. В ИК-спектрах модифицированных полипропиленовых волокон наблюдается полоса поглощения карбонильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ) АК при  $1715 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением степени прививки.

Таким образом, варьируя экспериментальные параметры (дозу облучения, продолжительность реакции, концентрацию ингибитора) при проведении прививочной полимеризации АК из 20%-го водного раствора при 70 °С были получены образцы с широким спектром плотности карбоксильных групп (см. б на рис. 3).

Таблица 1. Влияние концентрации соли Мора в растворе на степень прививочной полимеризации АК на полипропиленовые волокна

| Концентрация АК, % | Массовая концентрация соли Мора в растворе, % |                   |                   |                   |                   |
|--------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                    | 0   | $1 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ |
| 20                 | 98  | 400               | 580               | 560               | 92                |
| 15                 | 80  | 130               | 300               | 270               | 87                |
| 10                 | 20  | 50                | 55                | 50                | 42                |

Примечание. Поглощенная доза 100 кГр; время реакции 2 ч, температура 70 °С.

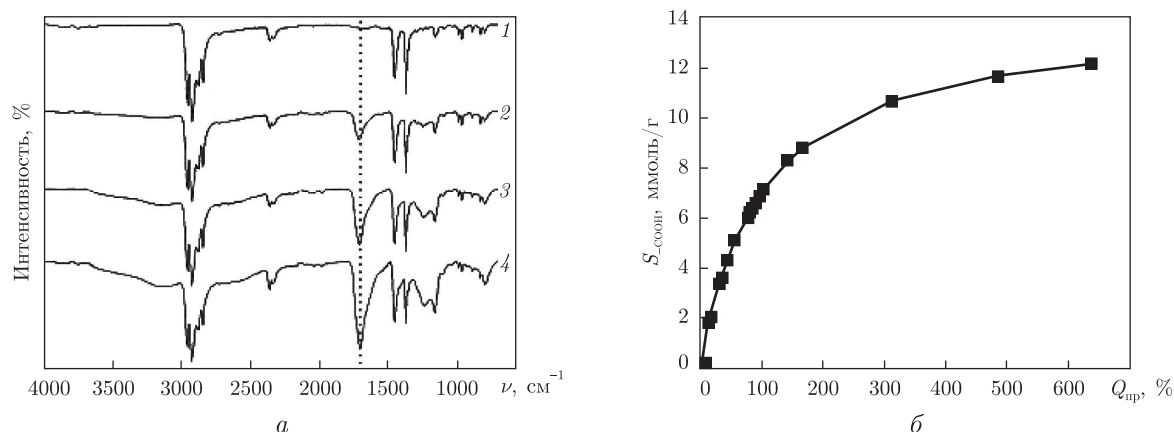


Рис. 3. Физико-химические характеристики модифицированных полипропиленовых волокон: а – ИК-спектры исходных полипропиленовых волокон (1); полипропиленовых волокон с привитыми цепями ПАК ( $Q_{\text{пр}} = 46\%$  (2),  $Q_{\text{пр}} = 76\%$  (3) и  $Q_{\text{пр}} = 90\%$  (4)); б – зависимость плотности привитых карбоксильных групп от степени прививочной полимеризации АК на полипропиленовые волокна

На основании проведенных исследований можно отметить, что нами синтезирован хемиактивный материал на основе нетканых полипропиленовых волокон путем радиационно-индуцированной прививочной полимеризации винилового мономера “акриловая кислота”. Используя метод предоблучения на воздухе, определено влияние экспериментальных параметров – поглощенной дозы, продолжительности реакции и концентрации ингибитора на процесс прививочной полимеризации АК из 20%-го водного раствора мономера при 70 °С.

Установлено, что максимальное значение степени прививки ограничивается процессом гомополимеризации. Добавление ингибитора гомополимеризации в реакционный раствор позволяет существенно увеличить степень прививки АК. При массовом содержании соли Мора в растворе  $5 \cdot 10^{-4}\%$  нами получено максимальное значение степени прививки 580%, которое превышало значение, полученное без использования ингибитора, в 6 раз.

1. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. – Москва: Химия, 1981. – 191 с.
2. Дружинина Т. В., Назаркина Л. А., Кардаш К. В. Сорбционно-активные модифицированные химические волокна // Хим. волокна. – 2000. – **32**, № 6. – С. 18–21.
3. Мясоедова Г. В., Нюкашина В. А., Молочникова Н. П., Лилеева Л. В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, № 6. – С. 611–615.
4. Солдатов В. С., Шункевич А. А., Марцинкевич В. В. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионами // Журн. прикл. химии. – 2001. – **74**, № 9. – С. 1477–1480.
5. Seko N., Tamada M., Yoshii F. Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. – 2005. – **236B**, No 1. – P. 21–29.
6. Kato K., Uchida E., Kang E. et al. Polymer surface with graft chains // Prog. Polym. Sci. – 2003. – **28**, No 2. – P. 209–259.
7. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. – New York: Interscience, 1962. – 712 p.
8. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. – Ленинград: Химия, 1988. – 151 с.
9. Bhattacharya A., Misra B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications // Prog. Polym. Sci. – 2004. – **29**, No 8. – P. 767–814.
10. Nasef M. M., Hegazy E. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // Ibid. – 2004. – **29**, No 6. – P. 499–561.

11. Ji Z., Bei Y., Liu Q. Removal of copper ions from aqueous solution with a weak cation exchanger by radiation-induction grafting acrylic acid onto polypropylene fiber // Int. J. Ind. Chem. – 2011. – **2**, No 1. – P. 23–26.
12. Choi S. H., Nho Y. C. Introduction of carboxylic acid group to polypropylene fabric for battery separator // Korean J. Chem. Eng. – 1999. – **16**, No 4. – P. 505–510.
13. Garnett J. L., Jankiewicz S. V., Long M. A., Sangster D. F. The role of inorganic salts in accelerating the radiation-induced grafting of styrene to cellulose and polyethylene // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. – 1985. – **23**, No 11. – P. 563–566.
14. Chen J., Nho Y. C., Pak J. S. Grafting polymerization of acrylic acid onto preirradiated polypropylene fabric // Radiat. Phys. Chem. – 1998. – **52**, No 1–6. – P. 201–206.

*Институт геохимии окружающей среды  
НАН Украины, Киев*

*Еунгнамский университет, Генгсан, Южная Корея*

*Поступило в редакцию 20.02.2012*

**Ю. В. Бондар, Д. Х. Хан**

### **Оптимізація умов радіаційно-хімічного синтезу поліпропіленових волокон з карбоксильними групами**

*С використанням радіаційно-індукованої прищепної полімеризації мономера “акрилова кислота” на поверхню нетканих поліпропіленових волокон був синтезований хімічно активний матеріал з карбоксильними групами. Проведено дослідження впливу експериментальних параметрів на ступінь прищепної полімеризації акрилової кислоти. Оптимізовано умови синтезу з 20%-го водного розчину мономера при 70 °С.*

**Iu. V. Bondar, D. H. Han**

### **Optimization of conditions of radiation-chemical synthesis of polypropylene fibers with carboxyl groups**

*A chemically active material carrying carboxylic groups is synthesized by the radiation-induced graft polymerization of acrylic acid monomers onto the surface of nonwoven polypropylene fibers. The effect of the experimental parameters on the acrylic acid grafting degree is investigated. Conditions of the synthesis from a 20% water solution of the monomer at 70 °C are optimized.*