

На правах рукописи



Кудёлко Юлия Николаевна

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ
ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ**

Специальность 05.17.06
Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015 год

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон и наноматериалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель: доктор химических наук профессор
Дружинина Тамара Викторовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор,
профессор кафедры наноструктурных,
волоконистых и композиционных мате-
риалов имени А.И. Меоса Санкт-
Петербургского государственного уни-
верситета технологии и дизайна
Буринский Станислав Васильевич

кандидат химических наук доцент, до-
цент кафедры общей и специальной хи-
мии Академии государственной проти-
вопожарной службы МЧС России
Дегтярев Сергей Викторович

Ведущая организация: Государственное образовательное учре-
ждение высшего профессионального об-
разования «Саратовский государствен-
ный технический университет имени
Ю.А. Гагарина»

Защита диссертации состоится « 25 » июня 2015 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и технологии: 115035, Москва, Садовническая улица, 33с.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образова-
тельного учреждения высшего профессионального образования «Московский госу-
дарственный университет дизайна и технологии» и на сайте университета
<http://www.mgudt.ru>.

Автореферат разослан « 14 » мая 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.



Алексян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время системное техногенное воздействие на окружающую среду привело к ухудшению общей экологической обстановки, в связи с чем защита окружающей среды от выбросов загрязняющих веществ вошла в число приоритетных направлений в области химической технологии и стала одной из актуальных задач современности. Важное место в решении экологических проблем занимает разработка малоотходных технологий с использованием сорбционных процессов, обеспечивающих улавливание вредных веществ из сточных вод и газовоздушных смесей, концентрирование благородных металлов и создание экспресс-систем экологического мониторинга. К перспективным материалам для проведения сорбционных процессов относятся хемосорбционные волокна, которые благодаря высокоразвитой удельной поверхности, большой внутримолекулярной пористости обладают более высокими (примерно на порядок) кинетическими характеристиками по сравнению с зернистыми сорбентами и механической прочностью. Присущие волокнистым хемосорбентам свойства предопределяют возможность разработки эффективной стадии доочистки низкоконцентрированных растворов, в частности, содержащих ионы тяжелых металлов, в комплексных природоохранных системах, в которых могут удачно сочетаться хемосорбционные материалы различного типа. Кроме того, возможность сорбции функционально-активными группами волокнистых сорбентов биологически-активных веществ позволяет прогнозировать их применение в качестве эффективных фильтрующих материалов медико-биологического назначения.

Данная диссертационная работа выполнялась в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры технологии химических волокон и наноматериалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский Государственный университет дизайна и технологии» в рамках темы №12-621-45 «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально-активных полимерных материалов», выполняемой по государственному заданию Министерства образования и науки РФ (2011 г. Проект №3.1305).

Целью работы являлось установление закономерностей процессов сорбции ионов металлов волокнистыми сорбентами на основе привитых сополимеров, содержащими функционально-активные амино и тиамидные группы, разработка способов очистки водных сред от ионов меди и получения биологически активных фильтрующих материалов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- уточнить условия получения аминосодержащего хемосорбционного поликапроамидного волокна с повышенным выходом привитого полидиметиламиноэтилметакрилата;
- изучить основные закономерности процесса сорбции экотоксичных ионов меди аминосодержащим поликапроамидным волокном на основе привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата и дать количественные характеристики кинетики процесса;
- оптимизировать условия очистки водных сред от ионов меди аминосодержащим хемосорбционным поликапроамидным волокном;
- установить основные закономерности процесса сорбции ионов серебра гидратцеллюлозным хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы;

- оценить эффективность применения полученного серебросодержащего гидратцеллюлозного волокна для обеззараживания воды.

Научная новизна

- Впервые для полиамидного хемосорбционного волокна, содержащего привитой полидиметиламиноэтилметакрилат, дано количественное описание закономерностей процессов сорбции ионов меди: определены кинетические (скорость сорбции, время полусорбции, коэффициенты внутренней диффузии), концентрационные характеристики (сорбционная емкость, степень сорбции, коэффициенты извлечения и распределения). Показано, что в условиях равновесия изотерма сорбции с высокой достоверностью линейризуется в координатах уравнения Ленгмюра.
- Определены кинетические и термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов меди с электродонорными атомами азота третичных аминогрупп в твердой фазе хемосорбционного волокна на основе привитого сополимера поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата.
- Установлено, что особенности макроструктуры гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна, полученного на основе привитого сополимера, обеспечивают высокую доступность химически-активных групп и тем самым возможность практически полного вовлечения их в процесс сорбции ионов серебра.
- Методом атомно-силовой микроскопии показано, что восстановление ионов серебра в фазе волокнистого хемосорбента приводит к агломерации Ag^0 в поверхностном слое в пластинчатые образования.

Значение полученных результатов для теории

Сформулированы представления о причинно-следственных связях закономерностей процессов сорбции ионов тяжелых металлов и химической природы, степени протонирования функциональных групп и структуры полимера.

Практическая значимость

- На основании изучения сорбционных свойств различных по химическому составу и строению хемосорбционных волокон определены рациональные экологически ориентированные области их применения.
- Определены условия сорбции ионов меди из водных растворов хемосорбционным волокном на основе привитого сополимера поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата, обеспечивающие очистку низкоконцентрированных растворов до значений ПДК.
- Предложен способ извлечения ионов серебра из низкоконцентрированных растворов (патент №2524038 РФ).
- Разработан способ получения фильтрующих материалов с микрочастицами серебра с устойчивыми бактерицидными свойствами для обеззараживания микробиологически загрязненных водных сред.
- Показана высокая бактериологическая эффективность фильтрующих материалов на основе серебросодержащего хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна по отношению к культурам *E.coli*. Положительные результаты микробиологических испытаний (филиал ФГУЗ Центра гигиены и эпидемиологии в СВАО г. Москвы) позволяют рекомендовать эти материалы для использования в системах обеззараживания водных сред.

- Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы внедрены в образовательные технологии программы магистратуры по направлению 18.04.01 (210100.68) «Химические технологии» при изучении курса «Химически-активные волокнистые материалы».

Методы диссертационного исследования

При выполнении экспериментальной части диссертационной работы были использованы физические и химические методы исследования (химико-аналитические, ИК-спектроскопия, атомно-силовая и электронная микроскопии, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

- Уточненные параметры процесса получения поликапроамидного хемосорбционного волокна методом прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата, обеспечивающие повышение эффективности прививки и выхода привитого полимера.
- Результаты исследования процесса сорбции ионов меди полиамидным хемосорбционным волокном, содержащим функционально-активные третичные аминогруппы; кинетические и концентрационные характеристики процесса, координационные свойства комплексных соединений, образующихся в фазе волокнистого сорбента.
- Результаты комплексного исследования процесса сорбции ионов серебра гидратцеллюлозным хемосорбционным волокном, содержащим тиоамидные группы; способ извлечения ионов серебра из низкоконцентрированных растворов и регенерации металлического серебра; получение фильтрующих материалов с бактерицидными свойствами.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом независимых химических и физических методов исследования: химико-аналитических, ИК-спектроскопии, атомно-силовой и электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии, которые проводились в лабораториях центра коллективного пользования МГУДТ, в ИСПМ имени Н.С. Ениколопова РАН, в микробиологической лаборатории ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии», в МООУ РСЦ «Опытное», в филиале ФГУЗ Центра гигиены и эпидемиологии в СВАО г. Москвы и апробацией основных положений диссертации в научной периодической печати, на конференциях. Для статистической обработки результатов эксперимента использовали стандартное программное обеспечение.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 2 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, получен патент РФ, опубликована 1 статья в других изданиях и 6 тезисов докладов.

Структура и объём работы. Работа содержит введение, литературный обзор, в котором проведен анализ работ в области получения и изучения свойств хемосорбционных волокнистых материалов, а также закономерностей сорбции и восстановления ионов серебра, методическую часть, экспериментальный раздел с обсуждением результатов исследования, заключение по работе, список литературы (125 наименований). Диссертация изложена на 136 листах машинописного текста, содержит 31 таблицу, 31 рисунок и приложения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1 Общая характеристика хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров, используемых в работе

Решение поставленных в диссертационной работе задач потребовало использования волокнистых хемосорбентов различного типа по химическому строению и

свойствам. Это аминоксодержащее хемосорбционное поликапроамидное волокно и гидратцеллюлозное хемосорбционное волокно, содержащее тиоамидные группы, способы получения которых разработаны на кафедре технологии химических волокон и наноматериалов МГТУ им. А.Н. Косыгина (табл.1). Хемосорбционное гидратцеллюлозное волокно получено путем химической модификации вискозного волокна, которая включает прививку к волокну полиакрилонитрила с последующим химическим превращением нитрильных групп привитого полимера при действии сернистого аммония в тиоамидные. Получение хемосорбционного поликапроамидного (ПКА) волокна основано на прививочной полимеризации ионогенного мономера – диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) к ПКА волокну.

Табл. 1 - Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров

Волокно - матрица	Модификатор	Строение химически активных групп	СОЕ, ммоль/г
Поликапроамидное	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	$- \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.8-3,0
Гидратцеллюлозное	$- \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} -$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$- \text{C} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{NH} \end{matrix} \quad - \text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	2.7-2,8

Уточненные условия проведения прививочной полимеризации ДМАЭМА (состав ОВС и концентрация мономера) позволяют получать хемосорбционные ПКА волокна с содержанием третичных аминогрупп в количестве 3.7-4.2 %, что соответствует СОЕ 2.7-3.0 ммоль/г. Найденное значение кажущейся константы диссоциации (pK_a) оказалось равным 7.2, что близко к соответствующим значениям для слабоосновных анионитов.

2 Исследование сорбции ионов меди хемосорбционным аминоксодержащим поликапроамидным волокном

Исследования закономерностей сорбции ионов меди хемосорбционным волокном на основе привитого сополимера поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА), содержащего функционально-активные группы, обладающие комплексообразующими свойствами, были направлены на получение количественной характеристики процесса сорбции и установления условий, обеспечивающих очистку сточных вод от экотоксичных ионов меди.

Согласно полученным экспериментальным данным, процесс сорбции ионов меди аминоксодержащим ПКА волокном характеризуется

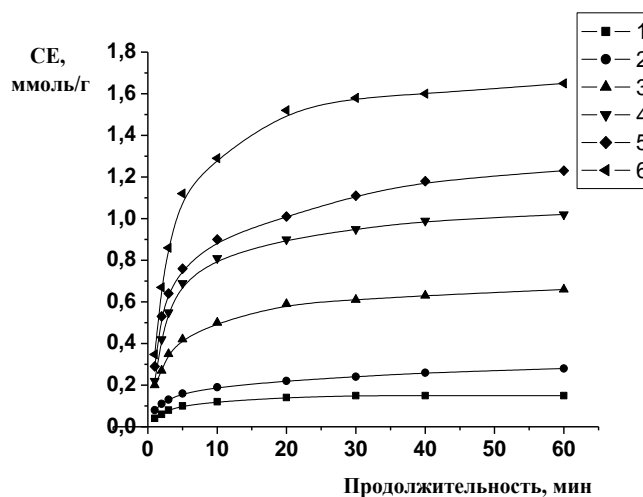


Рис. 1 - Кинетические кривые сорбции ионов меди хемосорбционным ПКА волокном $[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л – 1(1), 2(2), 4(3), 6(4), 8(5), 10(6); гидромодуль 200 мл/г

ся начальной скоростью сорбции в пределах $(0.3-2.9) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), которая изменяется симбатно концентрации ионов меди в растворе и в диапазоне 1-10 ммоль/л возрастает на порядок (табл. 2, рис. 1). Достаточно высокие начальные скорости сорбционного процесса обеспечивают за первые 5 минут поглощение ионов меди на уровне 50-65%, от равновесных значений, что является следствием не только высокой активности лигандных групп сорбента, но и высокоразвитой удельной поверхности волокнистого сорбента.

Сорбция ионов меди из разбавленных растворов (1-3 ммоль/л) характеризуется степенью извлечения (R) на уровне 99-99.5%, что обеспечивает очистку растворов до значений ПДК. С увеличением концентрации ионов меди в растворе степень извлечения снижается, что связано с увеличением соотношения Cu^{2+}/\bar{L} (от 0.71 до 7.14), где \bar{L} – количество лигандных групп в хемосорбционном волокне. Значения коэффициентов распределения (K_d), характеризующих соотношение равновесных концентраций ионов меди в фазе волокна и в растворе при сорбции из разбавленных растворов, находятся на уровне $3 \cdot 10^4$ мл/г, что значительно превышает соответствующие значения (139 мл/г) низкоосновных гранульных анионитов.

Гетерогенность процесса сорбции ионов меди волокнистым хемосорбентом определяет диффузионно-кинетический характер реакции комплексообразования в фазе полимера. Для расчетов коэффициентов внутренней диффузии (D) и времени полусорбции ($\tau_{1/2}$) использовали уравнения: $D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}$, $\tau_{1/2} = \frac{0,03 \cdot r^2}{D \cdot 60}$, где, r – радиус волокна, м; B-тангенс угла наклона прямой зависимости $B\tau - f(\tau)$; $B\tau = (F/1,08)^2$; F – степень сорбции ионов металла.

Значения кинетических коэффициентов B для хемосорбционного волокна определяли из линейных зависимостей гомохромности Фурье (B_τ) от времени сорбции ($B_\tau - f(\tau)$). Полученные коэффициенты корреляции (R^2), величина которых близка к 1, свидетельствуют о лимитирующем вкладе внутренней диффузии в процесс сорбции ионов меди.

Табл. 2 – Сорбционные свойства хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна при извлечении ионов меди

[Cu ²⁺], ммоль/л	СЕ, ммоль/г	V _H ·10 ⁵ , моль/(л·с)	D·10 ¹⁴ , м ² /с	$\tau_{1/2}$, мин	СЕ/COE	R, %	K _d , мл/г
1	0.15	0.3	2.11	3.64	0.06	99.3	28231
2	0.30	0.6	1.78	4.32	0.12	99.3	28315
4	0.71	1.6	1.70	4.52	0.3	99.5	39641
6	1.17	1.8	1.76	4.37	0.5	98.5	13146
8	1.41	2.4	1.93	3.98	0.6	98	9800
10	1.75	2.9	2.01	3.82	0.7	87	1347

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии ионов Cu²⁺ хемосорбционным волокном, содержащим привитой ПДМАЭМА, хорошо коррелируют с данными работы при сорбции Cu²⁺ волокнистым комплекситом на основе привитого сополимера поликапроамида и полиглицидилметакрилата, модифицированного моноэтаноламином.

Для оценки сродства исследуемого сорбента к ионам меди построена изотерма сорбции методом переменных концентраций в координатах СЕ=f(Cp) (рис.2), линейный характер начального участка которой (участок Генри) свидетельствует, что при малых концентрациях в растворе происходит практически количественная сорб-

ция. Вследствие увеличения ионов металла-комплексообразователя в растворе происходит смещение равновесия в сторону комплексообразования за счет дополнительного вовлечения в этот процесс свободных функционально-активных групп полимера с постепенным выходом изотермы на насыщение. Найдено, что изотерма линеаризуется в обратных координатах уравнения Ленгмюра (рис.3), что свидетельствует о том, что все активные центры хемосорбционного волокна обладают равной энергией и энтальпией сорбции, в результате чего на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой. Полученные эмпирические константы k и b для исследуемой изотермы $1/CE=f(1/Cp)$ приведены в табл.3.

Табл. 3 - Константы изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра

Модель	Уравнения	Параметры	Величина достоверности
Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{Cp} + \frac{1}{k}$	$k=4.63$ $b=8.81$	$R^2=0.93788$

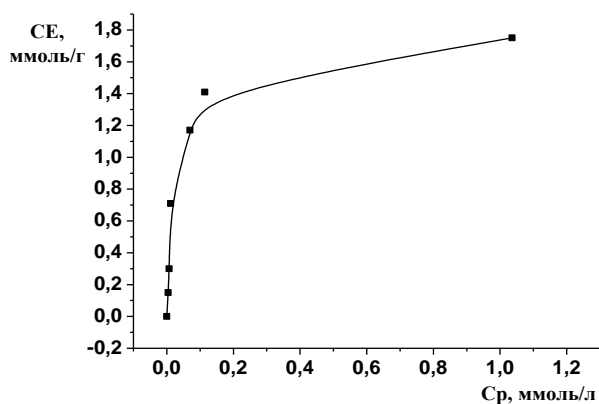


Рис. 2 - Изотерма сорбции ионов меди хемосорбционным ПКА волокном

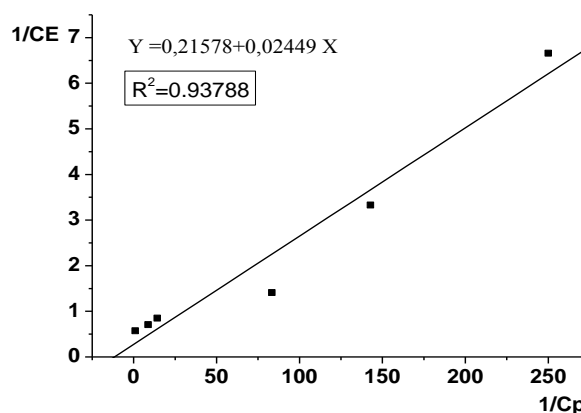


Рис. 3 - Графическое отображение изотермы сорбции Cu^{2+} в координатах уравнения Ленгмюра

Показано влияние рН растворов на процесс координационного взаимодействия ионов меди с третичными аминогруппами данного сорбента. Оптимальные условия создаются при рН 5-6, так как с увеличением кислотности раствора снижается содержание депротонированных аминогрупп, в результате чего уменьшается сорбционная емкость хемосорбента, а в щелочных средах процесс осложнен образованием гидроксидов меди с выпадением осадка.

Исследован процесс доочистки растворов от ионов меди с концентрацией выше 1-3 ммоль/л до ПДК питьевой воды и рыбохозяйственного назначения. Установлено (табл. 4), что в принятых условиях проведения сорбции ионов меди число ступеней процесса зависит от исходной концентрации раствора и значений ПДК водных сред различного назначения. Высокая активность третичных аминогрупп в процессе комплексообразования с ионами меди обеспечивает извлечение ионов Cu^{2+} из растворов с концентрацией 128 мг/л до значений ПДК питьевой воды уже на первой стадии, а до ПДК воды рыбохозяйственного назначения - на третьей стадии очистки. При очистке растворов от ионов меди с концентрацией 640 мг/л число стадий возрастает.

Создание на основе предлагаемого способа доочистки сточных вод модульной экосистемы позволит снизить выброс токсичных веществ в открытые водоемы и

обеспечит возможность реализации замкнутого водооборота в технологических процессах.

Табл. 4 - Влияние концентрации ионов меди на степень очистки раствора

ПДКпо меди, мг/л		[Cu ²⁺] _{исх} , мг/л	Сорбционные показатели	Стадии очистки			
				1	2	3	4
Питьевая вода 1*	Рыбохоз. назначения <i>0.001**</i>	128	Концентрация меди после сорбции, мг/л	0.89	<i>0.006</i>	<i>0</i>	-
			R, %	99.3	99.9	100	-
	640	Концентрация меди после сорбции, мг/л	83.2	0.58	<i>0.004</i>	<i>0</i>	
		R, %	87	99.9	99.9	100	

*СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода и водоснабжение населенных мест»

**Приказ Госкомрыболовства РФ от 28.04.99 г. №96 «Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение»

Процесс сорбции ионов меди аминоксодержащим хемосорбционным ПКА волокном происходит по механизму комплексообразования за счет координации ионов Cu²⁺, имеющих вакантные орбитали, с электродонорными атомами третичного азота полимера. Для определения констант устойчивости образующихся комплексов, использовали метод расчета по константе равновесия, поскольку константа равновесия реакции комплексообразования $Me + \bar{L}n \leftrightarrow Me\bar{L}n$ соответствует константе устойчивости комплексов и в концентрационной форме описывается уравнением:

$$\bar{K}_p = \frac{[Me\bar{L}n]}{[Me][\bar{L}]^n} = \bar{K}_{уст}$$
, где $[Me\bar{L}n]$ – равновесная концентрация образующихся координационных центров; $[Me]$ – концентрация незакомплексованных ионов металла-комплексообразователя в системе при равновесии; $[\bar{L}]$ – концентрация свободных ионогенных групп, находящихся в координационно-активной форме, которую рассчитывали исходя из предполагаемых условий участия в образовании комплекса двух аминогрупп (n=2) и насыщении незакомплексованных координационных вакансий группами $>C=O$ хемосорбента и молекулами воды.

Как видно из данных табл.5, константы устойчивости, характеризующие стабильность усредненных полимерных комплексов, образующихся в фазе волокнистого сорбента, при сорбции ионов меди из растворов разных концентраций сорбата различаются незначительно. При этом $lgK_{уст}$ таких комплексов сопоставимы с константами устойчивости комплекса меди анионита АН-31 ($lgK_{уст}$ 5.2), полученного на основе полиэтиленполиамина, содержащего функциональные группы $\equiv N$, $=NH$, NH_2 .

Табл.5 – Координационные свойства аминоксодержащего волокнистого комплексида по отношению к ионам Cu²⁺

[Cu ²⁺], ммоль/л	С _Е Cu ²⁺ , ммоль/г	Координационные свойства		-ΔG, кДж/моль
		$\bar{L}/\Sigma[Me]$	$lgK_{уст}(n=2)$	
1	0.15	18.6	4.44	23.2
2	0.30	9.3	4.50	23.5
4	0.71	3.9	4.66	24.4
6	1.17	2.4	5.09	26.6
8	1.41	2.0	5.02	26.2
10	1.75	1.6	5.26	27.5

Изменения изобарного термодинамического потенциала процесса комплексообразования ΔG , кДж/моль, рассчитанные по уравнению:

$$\Delta G = -2.303RTLg\bar{K}_{уст},$$

хорошо коррелируют с константами устойчивости образующихся комплексных соединений ионов меди.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (рис.4, 5), процессы сорбции ионов меди, как и прививочная полимеризация ДМАЭМА при получении хемосорбента, изменяют морфологию поверхности волокна. Привитой ПДМАЭМА покрывает поверхность ПКА волокна в виде пленки, вследствие чего увеличивается высота микрорельефа со 100 до 200 нм, что свидетельствует о формировании в процессе прививочной полимеризации наноразмерного слоя полимерного модификатора, являющегося носителем функционально-активных групп сорбента. На поверхности хемосорбционного волокна после сорбции ионов меди появляются новые структурные образования с достаточно четкими границами, которые могут быть результатом донорно-акцепторного взаимодействия лигандных групп привитого ПДМАЭМА, расположенных в поверхностном слое, с ионами меди и как следует из 3d изображения, происходит повышение микрорельефа поверхности волокна.

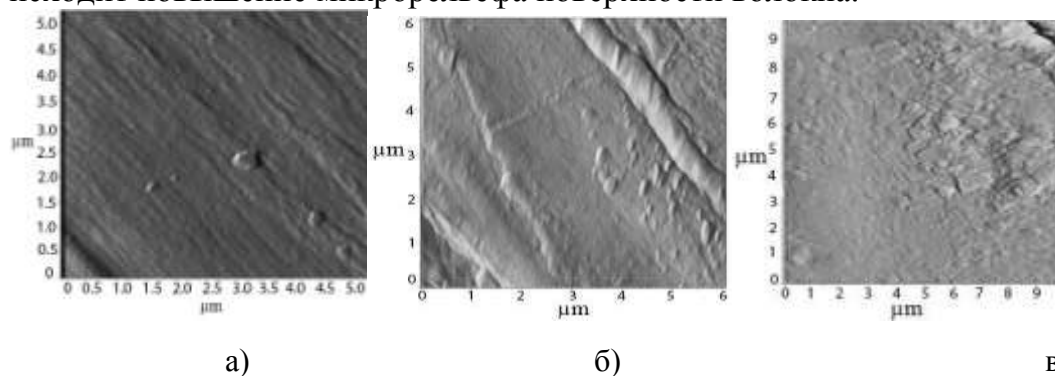


Рис. 4 – Микрофотография поверхности (а) поликапроамидного волокна, (б) хемосорбционного аминоксодержащего ПКА волокна, (в) хемосорбционного после сорбции ионов меди

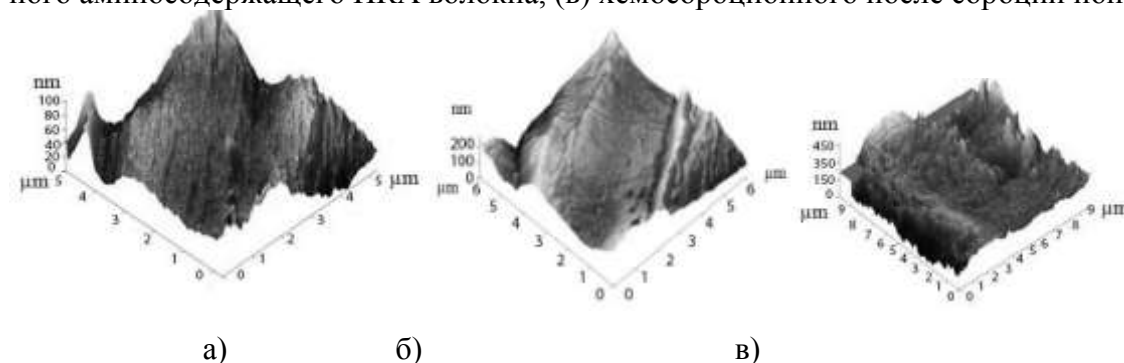


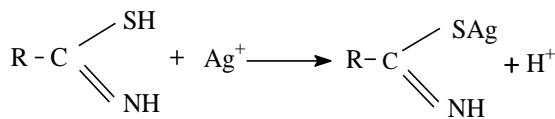
Рис. 5 – 3d изображение поверхности. Обозначения см. рис. 4

3 Сорбция ионов серебра модифицированным гидратцеллюлозным волокном, содержащим функционально-активные тиамидные группы

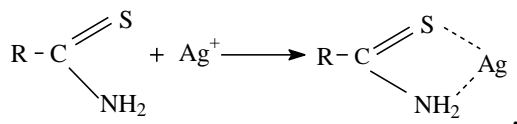
Закономерности сорбции ионов серебра исследовали в статических условиях, используя модельные растворы нитрата серебра. Содержание серебра в волокне определяли по изменению концентрации ионов серебра в растворе до и после процесса сорбции по методу Фольгарда. Восстановление сорбированных ионов серебра до металлического состояния в структуре хемосорбционных волокон проводили водным 0.02 М раствором смеси аскорбиновой кислоты с глюкозой при соотношении 1:9.

При сорбции ионов серебра тиамидсодержащим гидратцеллюлозным волокном на основе привитого сополимера природа химически-активных групп и ионов металла и характерная для тиамидных групп тион-тиольная таутомерия определяет возможность протекания в фазе полимерного сорбента одновременно нескольких процессов:

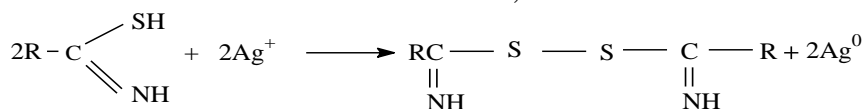
ионного обмена



комплексообразования



окислительно-восстановительной реакции



Анализ ИК-Фурье спектров хемосорбционного волокна, содержащего тиамидные группы (рис. 6), показал наличие интенсивных полос поглощения в области 1020 см^{-1} , ответственной за колебания группы $\begin{array}{l} \diagup C=S \\ \diagdown \end{array}$, и полосы поглощения 1652 см^{-1} (валентные колебания группы $\begin{array}{l} \diagup C=NH \\ \diagdown \end{array}$). Идентифицировать группу $\begin{array}{l} \diagup C-NH_2 \\ \diagdown \end{array}$, деформационные колебания которой лежат в области 3200 см^{-1} , не удалось, поскольку она перекрывается полосой поглощения валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы, лежащей в этой же области.

Различный характер реакций, протекающих в фазе сорбента, предопределяет их кинетическую неэквивалентность, вследствие чего полученные значения начальных скоростей процесса сорбции следует рассматривать как эффективные. В диапазоне концентраций Ag^+ $10-40 \text{ ммоль/л}$ начальная эффективная скорость сорбции повышается с $1.26 \cdot 10^{-5}$ до $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л \cdot с)}$ (табл. 6, рис.7). В области концентраций $10-20 \text{ ммоль/л}$ из-за избыточного содержания химически-активных групп в фазе сорбента по отношению к ионам металла происходит быстрое установление равновесия (время не превышает 10-15 минут) практически при количественном улавливании ионов серебра (степень извлечения 98-99,9%).

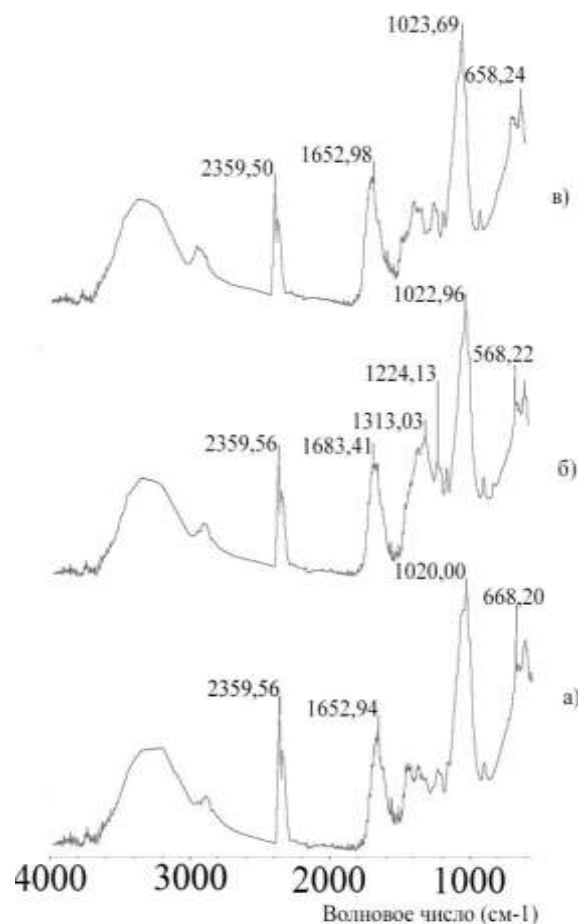


Рис. 6 - ИК-Фурье спектры тиамидсодержащего гидратцеллюлозного волокна до и после сорбции ионов серебра (а – исходное волокно; б – после сорбции ионов серебра; в – после восстановления ионов серебра)

Относительно высокие начальные скорости процесса сорбции Ag^+ обеспечивают за 30 минут поглощение ионов серебра на уровне 85% от равновесных значений. Далее, по мере заполнения сорбента ионами серебра, содержание свободных химически-активных групп полимера уменьшается и снижается скорость процесса, что является следствием концентрационного эффекта. Проведение процесса сорбции при избыточной концентрации ионов серебра по отношению к содержанию химически-активных групп полимера (40 ммоль/л) позволяет достичь максимально возможной сорбционной емкости по Ag^+ 2.7-2.8 ммоль/г, соответствующей содержанию сорбционно-активных групп в хемосорбционном волокне.

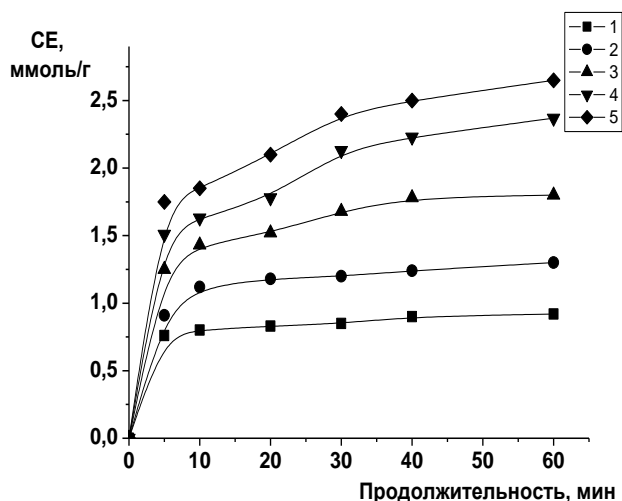


Рис. 7 - Кинетические кривые сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы $[Ag^+]$, ммоль/л – 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5); гидромодуль 100 мл/г

Табл. 6 - Основные параметры процесса сорбции ионов серебра волокнистым хемосорбентом, содержащим тиамидные группы

$[Ag^+]$, ммоль/л	CE, ммоль/г	CE, мг/г	CE_{Ag}/COE	$V_H \cdot 10^5$, моль/(л·с)	R, %	K_d , мл/г
10	0.10	108	0.36	1.26	99.9	99 900
15	1.47	159	0.53	1.5	98	4 900
20	1.88	203	0.67	2.1	94	1 567
30	2.60	280	0.93	2.5	87	670
40	2.8	300	1	3.0	70	233

Процесс сорбции ионов серебра из низкоконцентрированных растворов (10-20 ммоль/л) протекает с высокой степенью извлечения (на уровне 99.9-94%) и высокими коэффициентами распределения ($10 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^3$ мл/г) ионов Ag^+ в системе сорбент-сорбат. Высокая сорбционная емкость тиамидсодержащего волокна по серебру, достигаемая 280-300 мг/г, обеспечивает возможность регенерации металлического серебра путем сжигания серебрясодержащего волокна в атмосфере воздуха при температуре 450-500°C.

Процессы сорбции ионов серебра гидратцеллюлозным хемосорбционным волокном на основе привитого сополимера характеризуются эффективными коэффициентами диффузии ионов металла в макроструктуре полимера на уровне $(4-6) \cdot 10^{-14}$ м²/с и небольшим временем полусорбции ($\tau_{1/2}$ 2.5-4.5 мин.) (табл.7), которые примерно в два раза выше значений D при сорбции ионов меди ПКА хемосорбционным волокном, что в основном обусловлено химическим строением и структурной организацией сорбента.

Табл. 7 – Данные коэффициента диффузии (D) и времени полусорбции

[Ag ⁺], ммоль/л	D·10 ¹⁴ , м ² /с	τ _{1/2} , мин	[Ag ⁺], ммоль/л	D·10 ¹⁴ , м ² /с	τ _{1/2} , мин
10	6.52	2.60	30	3.78	4.48
15	4.12	4.11	40	4.46	3.80
20	4.81	3.52			

Особенность макроструктуры хемосорбционного гидратцеллюлозного волокнистого сорбента состоит не только в высокой удельной поверхности волокон, которая, как и для хемосорбционного ПКА волокна, больше чем на порядок превосходит удельную поверхность гранульных ионитов, но и в том, что привитые цепи гидрофобного полиакрилонитрила, распределяясь по всему сечению волокна, приводят к разрыхлению полимера матрицы, что обеспечивает хорошую проницаемость ионов металлов к химически-активным группам. На это указывают в частности и высокие коэффициенты использования химически-активных групп за первые 5 минут, согласно которым уже на начальной стадии процесса в реакции с ионами серебра вступают около 70% химически-активных групп сорбента (рис. 8). В хемосорбционном ПКА волокне вследствие более плотной структуры поликапроамида привитой ПДМАЭМА, содержащий функционально-активные группы, распределен в поверхностных слоях волокна.

Изотерма сорбции ионов серебра в координатах $CE=f(C_p)$ (рис. 9) представляет собой выпуклую кривую, с начальным участком близким к линейному, на котором величина сорбции (CE_{Ag^+}) практически пропорциональна концентрации ионов металла в растворе.

Полученная изотерма сорбции ионов Ag^+ с высокой достоверностью ($R^2=0.9722$) линеаризуется в координатах уравнения Фрейндлиха (рис. 10), рассчитанные константы которого для данного процесса составляют $a=2.74$, $n=6.5$.

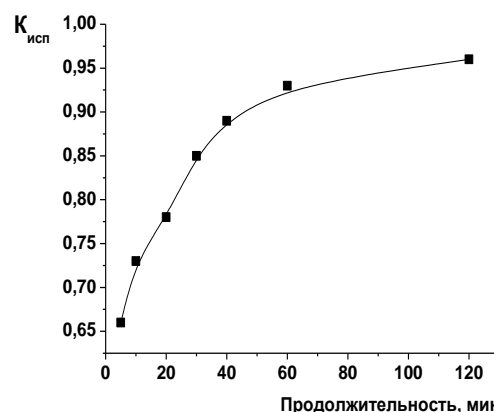


Рис.8 – Коэффициент использования функциональных групп полимера от времени проведения сорбции ионов серебра

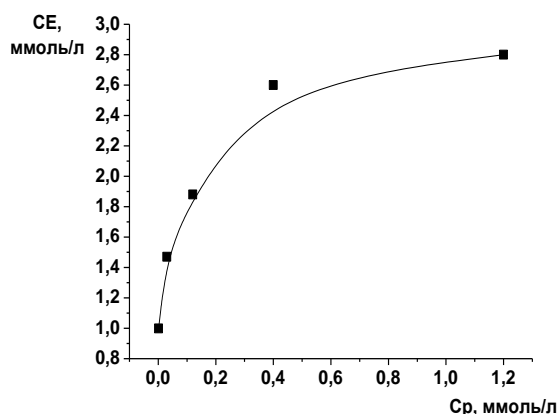


Рис. 9 - Изотерма сорбции Ag^+ хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы

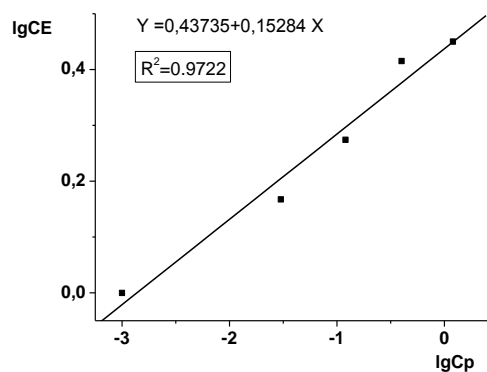


Рис. 10 - Графическое отображение изотермы сорбции Ag^+ в координатах уравнения Фрейндлиха

В ИК-спектрах образцов после сорбции ионов серебра отмечается изменение интенсивности и смещение в коротковолновую область спектра 1652.94 см^{-1} до 1683.41 см^{-1} (рис. 6). Одновременно с этим регистрируются ярко выраженные полосы поглощения в области 1224 и 1313 см^{-1} , относящиеся к группам тиоамидных полос.

Методом термогравиметрии и ДСК заметного влияния ионов серебра на термические показатели хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна не выявлено.

Процессы сорбции ионов серебра и последующее их восстановление сопровождаются существенным изменением микрорельефа поверхности хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна, содержащего тиоамидные группы. Фибриллярная поверхность исходного хемосорбционного волокна (рис.11) в результате сорбции ионов серебра трансформируется в пленкообразную структуру, что сглаживает шероховатость микрорельефа его поверхности (рис. 12). Наблюдаемое увеличение функции y (до $80\text{-}130 \text{ нм}$) в 3d изображении может быть связано с формированием слоя химически связанных ионов серебра с функционально-активными группами полимера благодаря большому количеству сорбированных Ag^+ .

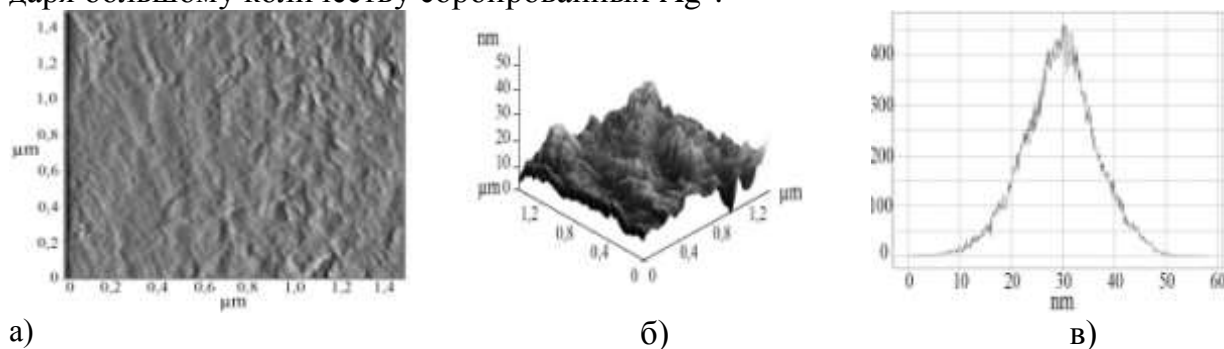


Рисунок 11 – Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента, содержащего тиоамидные группы

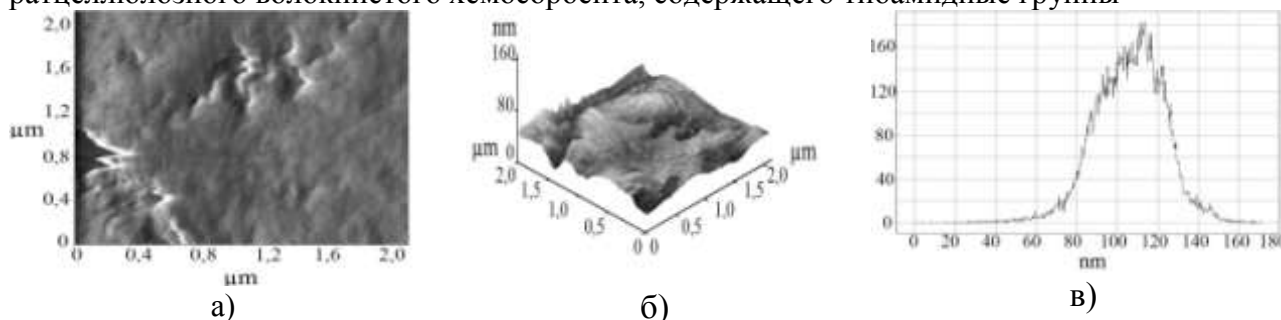


Рисунок 12 - Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента после сорбции ионов серебра

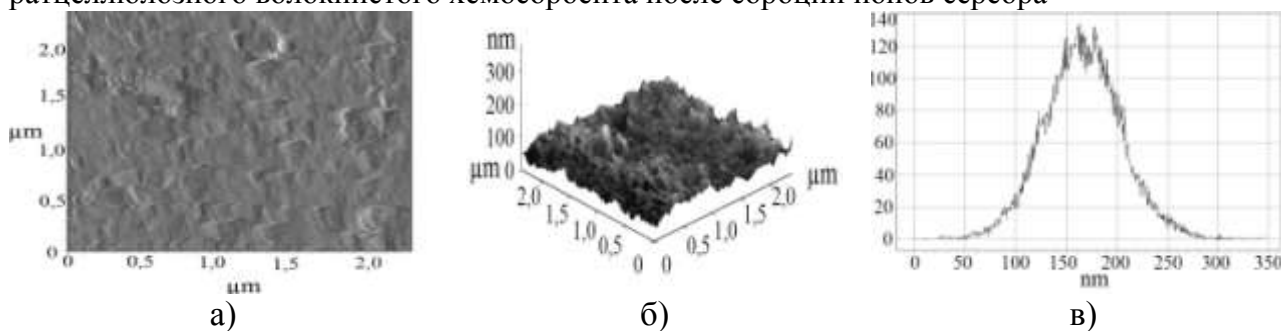


Рисунок 13 - Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента после восстановления Ag^+ до Ag^0

В результате восстановления Ag^+ в Ag^0 и их агломерации в своеобразные пластинчатые образования (рис. 13) поверхность волокон сплошь покрывается «черепицеподобным» слоем. На изменение микрорельефа поверхности после сорбции Ag^+ указывают и рассчитанные статистические параметры шероховатости для хемосорбционного аминоксодержащего ПКА волокна, полученные с использованием метода RoughnessAnalysis, в основу которого заложено определение дискретной функции, заданной на плоскости XY: $Z_{ij}=Z(X_i, Y_j)$, где N_X, N_Y - число точек по оси X, Y. Показано, что более чем в 2,5 раза снижаются: максимальная высота, средняя арифметическая и средняя квадратичная шероховатость и ряд других показателей.

Возможность использования полученного серебросодержащего гидратцеллюлозного волокна в качестве фильтрующего материала для обеззараживания воды исследована по отношению к культурам *Escherichiacoli* (*E.coli*). Антибактериальная активность материала проверялась при контакте модельного раствора *E.coli* с серебросодержащим гидратцеллюлозным хемосорбционным волокном.

Модельный раствор тест-культуры бактерий *E.coli* готовили в соответствии в требованиями ГОСТ Р 51871-2002. Инкубирование проводили на шейкере при комнатной температуре и соотношении раствора культуры *E.coli* и тест-образца (V/m), равном 1200, и комнатной температуре в течение различного времени. После этого пробы анализировали методом мембранной фильтрации (по МУК 4.2.1018-01 "Санитарномикробиологический анализ питьевой воды", среда Хромокульт), получая значения количества бактерий *E.coli* в растворах. Данные, приведенные на рис. 14.

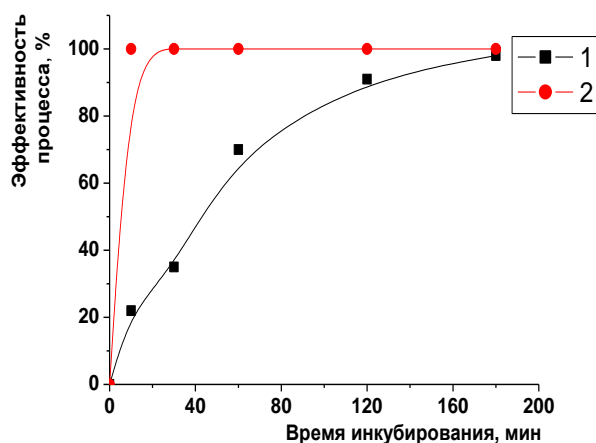


Рисунок 14 – Влияние продолжительности инкубирования на эффективность процесса обеззараживания воды от бактерий *E.coli*

1 – исходное хемосорбционное волокно
2 – серебросодержащее хемосорбционное волокно

Положительные испытания в микробиологической лаборатории Центра гигиены и эпидемиологии г. Москвы свидетельствуют о возможности использования серебросодержащего хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна для обеззараживания водных сред.

Заключение

Уточнены условия синтеза привитого сополимера поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата, лежащего в основе получения аминоксодержащего ПКА волокна с комплексообразующими свойствами. Охарактеризованы хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров с позиции химического строения, функционального состава и структуры.

Исследованы закономерности процесса сорбции экотоксичных ионов меди из модельных растворов хемосорбционным ПКА волокном, содержащим координационноактивные третичные аминогруппы. Определены основные кинетические, концен-

трационные и координационные характеристики процесса комплексообразования ионов меди с лигандными группами волокнистого сорбента.

Установлено, что процесс сорбции ионов меди хемосорбционным ПКА волокном характеризуется высокой начальной скоростью и быстрым достижением равновесия, что обеспечивает за первые 10-15 минут поглощение ионов меди порядка 76 % от равновесных значений и коэффициенты распределения на уровне 30 000 мл/г в широкой области концентраций ионов меди.

Разработан способ сорбции ионов меди аминоксодержащим хемосорбционным волокном, обеспечивающий извлечение ионов Cu^{2+} до значений ПДК из низкоконцентрированных растворов (1-3 ммоль/л).

Установлены закономерности процесса сорбции ионов серебра хемосорбционным гидратцеллюлозным волокном, содержащим тиоамидные группы. Определены основные параметры процесса (скорость сорбции, коэффициент диффузии, степень извлечения, коэффициент распределения, сорбционная емкость). Приведено аналитическое описание изотермы сорбции $\text{SE}_{\text{Ag}^+} = f[\text{C}_p]$ в координатах уравнения Фрейндлиха. Показано, что вследствие высоких скоростей степень извлечения из растворов концентрацией 10-15 ммоль/л в условиях равновесия достигает 99.9-98%.

Установлена антибактериальная активность серебросодержащего хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна по отношению к культурам *Escherichiacoli*. Положительные результаты микробиологических испытаний позволяют рекомендовать такие волокна в качестве фильтрующих материалов для обеззараживания водных сред.

Методами атомно-силовой микроскопии показано существенное изменение морфологии поверхности хемосорбционных волокон после сорбции ионов металлов, что выражается в появлении новых структурных образований на поверхности в результате взаимодействия функционально-активных групп сорбентов с ионами металлов. Восстановление ионов серебра в фазе гидратцеллюлозного волокна приводит к агрегации частиц Ag^0 в пластинчатые образования, покрывающие всю поверхность волокна.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития данной темы является разработка высокотехнологичных процессов детоксикации водных сред на основе применения серебросодержащих волокнистых фильтрующих материалов различной химической природы и структуры полимеров.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Статьи в изданиях из перечня ВАК

- 1 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н., Килюшик Ю.А. Исследование процесса сорбции ионов меди волокнистым хемосорбентом Полан // Хим. технология. -2012. -№3. – С.167-173.
- 2 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н. Сорбция ионов серебра модифицированным гидратцеллюлозным волокном, содержащим функционально-активные тиоамидные группы // Хим. волокна. -2015. -№1. –С.44-51.

Статья в других изданиях

- 3 Куделко Ю.Н., Дружинина Т.В. Эффективный способ очистки водных сред от ионов меди // Научный технический сборник ВТУ. -2013. -Выпуск 24. -С.155-165.

Патент РФ

- 4 Патент №25244038 РФ, МПК С22В 11/00, С22В 3/24. Способ извлечения ионов серебра из низкоконцентрированных растворов азотнокислого серебра / Кудёлко Ю.Н., Гальбрайх Л.С., Дружинина Т.В., Кудёлко Н.М. –№2013140345/02; Заявлено 02.09.2013; Опубл. 27.07.2014

Публикации в других изданиях

- 5 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А. Новый ассортимент полимерных волокон технического назначения // Материалы 66-й межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству», Кострома, 21-25 апреля. -2014. –С.11-12.
- 6 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В. Сорбция ионов меди хемосорбционным полиамидным волокном, содержащим полидиметиламиноэтилметакрилат // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием, Всероссийской молодежной конференции по химической технологии, Всероссийской школы по химической технологии для молодых ученых и специалистов, город Москва, 18-23 марта. -2012. –Т.5. –С.94-95.
- 7 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В., Плотников Д.П. Сравнительная эффективность аминокислотных хемосорбционных волокон по отношению к ионам тяжелых металлов // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в науке и образовании», Москва, 3 марта. -2014. -С.56-57.
- 8 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В. Исследование сорбции ионов серебра аминокислотным хемосорбционным волокном // Сборник материалов III Международной конференции по химии и химической технологии, город Ереван, 16-20 сентября. -2013, -С.571.
- 9 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н., Килюшик Ю.А. Бактерицидные свойства функционально-активных полимерных волокнистых материалов, содержащих ионы серебра // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки», Москва, 2-3 июля. -2014. –С.45-47.
- 10 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В. Влияние функционального строения волокнистых сорбентов на сорбцию ионов серебра // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности», Москва, 18-19 ноября. -2014. –С.71-74.