

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ»

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н. профессор
Дружинина Т.В.

Москва – 2015 год

Содержание

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Методы получения хемосорбционных волокон.....	9
1.2 Сорбционные свойства хемосорбционных волокон.....	21
1.3 Закономерности сорбции и восстановления ионов серебра.....	34
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Объекты исследования.....	50
2.2 Методика проведения эксперимента.....	51
2.3 Методы исследования.....	52
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
3.1 Общая характеристика хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров, используемых в работе.....	62
3.2 Исследования сорбции ионов меди хемосорбционным аминосодержащим поликапроамидным волокном.....	70
3.3 Сорбция ионов серебра модифицированным гидратцеллюлозным волокном, содержащим функционально-активные тиамидные группы.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	135

Список сокращений

АУ – активированный уголь

АУВ – активированное углеродное волокно

ГА – глутаровый альдегид

ГЦ – гидратцеллюлоза

ГЦ-ПГМА-ТЭТА – привитой сополимер гидратцеллюлозы и полиглицидилметакрилата, аминированный триэтилтетраамином
ДМАЭМА - диметиламиноэтилметакрилат

МВП – метилвинилпиридин

ОВС – окислительно-восстановительная система

ПАН – полиакрилонитрил

ПВС – поливиниловый спирт

ПВС-ПГМА-ТЭТА – привитой сополимер поливинилового спирта и полиглицидилметакрилата, аминированный триэтилтетраамином

ПГМА – полиглицидилметакрилат

ПДМАЭМА – полидиметиламиноэтилметакрилат

ПКА – поликапроамид

ПКА-ПГМА – привитой сополимер поликапроамида и полиглицидилметакрилата

ПКА-ПГМА-ГГ – привитой сополимер поликапроамида и полиглицидилметакрилата, аминированный гидразингидратом

ПКА-ПГМА-МЭА – привитой сополимер поликапроамида и полиглицидилметакрилата, аминированный моноэтаноламином

ПКА-ПГМА-ТЭТА – привитой сополимер поликапроамида и полиглицидилметакрилата, аминированный триэтилтетраамином

СЕ – сорбционная емкость

СОЕ – статическая обменная емкость

ТАСХ – тетраальдегидное производное сахарозы

ТРГ – терморасширенный графит

Введение

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 газоздушных 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 определяют 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 amino 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 аминоксодержащего хемосорбционного поликапроамидного волокна с повышенным выходом привитого полидиметиламиноэтилметакрилата;
- изучить основные закономерности процесса сорбции экотоксичных ионов меди аминоксодержащим поликапроамидным волокном на основе привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата и дать количественные характеристики кинетики процесса;
- оптимизировать условия очистки водных сред от ионов меди аминоксодержащим 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, время полусорбции, коэффициенты внутренней диффузии), концентрационные характеристики (сорбционная емкость, степень сорбции, коэффициенты извлечения и коэффициенты 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 агрегации 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 привики 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 регенерация 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. Подтверждается апробацией основных положений диссертации в научной периодической печати, на конференциях. Для статистической обработки результатов эксперимента использовали стандартное программное обеспечение.

1 Литературный обзор

1.1 Методы получения хемосорбционных волокон

Среди различных способов очистки сточных вод и газовых выбросов в последние годы большое распространение получили сорбционные процессы, сущность технологии которых заключается в пропускании через сорбент потока газа или жидкости, подлежащих очистке или выделению компонента до соответствующего насыщения и последующей регенерации. Среди сорбционных материалов особо эффективны в плане кинетических параметров хемосорбционные волокна.

В научно-технической литературе [1-5] выделяют следующие методы получения хемосорбционных волокон:

- формирование волокон из смесей волокнообразующих полимеров с неволоконнообразующими, содержащими ионогенные группы;
- синтез волокнообразующих сополимеров, содержащих функционально-активные группы, и получение из них волокон;
- введение функционально-активных групп в волокно по реакциям в цепях полимера;
- модифицирование волокон путем прививочной полимеризации ионогенных и неионогенных мономеров с последующим полимераналогичным превращением привитых цепей.

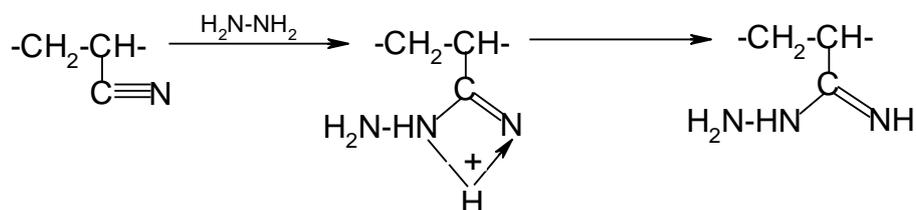
Несмотря на кажущуюся простоту метода формирования хемосорбционных волокон из смесей полимеров [6], трудности получения стабильных формовочных растворов из смесей волокнообразующего и неволоконнообразующего полимеров и возможность вымывания сорбционно-активного компонента волокна в процессах хемосорбции приводят к необходимости проведения дополнительной стадии сшивки волокна и тем самым делают его малоперспективным.

Метод получения хемосорбционных волокон на основе сополимеров, содержащих звенья с химически активными группами в основной цепи,

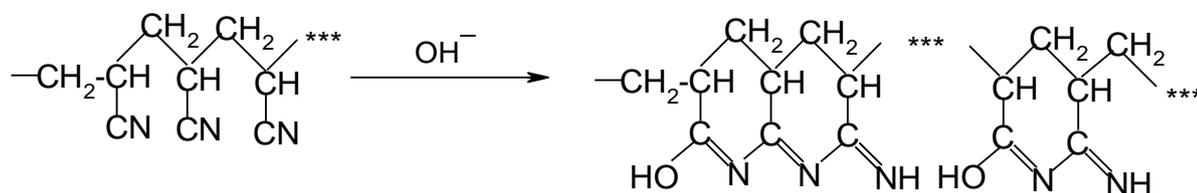
нашел широкое применение при получении хемосорбционных волокон группы Вион [2] и опытно-промышленную реализацию. Обычно в качестве волокнообразующего компонента используют акрилонитрил, а ионогенными сомономерами являются метилвинилпиридин, винилимидазол, *n*-стиролсульфонат натрия и др. Волокна, полученные из таких сополимеров, для предотвращения растворения волокон в сорбционной среде и обеспечения возможности их многократного использования в циклах сорбция – десорбция подвергают химической или термической обработке с целью образования в них трехмерной пространственной сетки.

Несмотря на высокую эффективность материалов в процессах сорбции, методу получения волокон на основе сополимеров акрилонитрила с ионогенными мономерами присущи такие недостатки как сложность и многостадийность процесса: включение стадии демономеризации с последующей ректификацией исходных веществ вследствие невысокой степени конверсии мономеров и недостаточная стабильность процесса формования, необходимость дополнительного структурирования хемосорбционного волокна.

Метод получения сорбционно-активных волокон путем полимераналогичных превращений функционально-активных групп волокнистых материалов в основном реализован при проведении макромолекулярных реакций в цепях гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила и поливинилового спирта. Так, описано [7] получение ряда комплексообразующих сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна, в том числе комплекситов с амидоксимными, гидразидами и другими группами. При гидразидировании нитрильных групп ПАН волокна, последние превращаются в гидразидиновые по схеме:



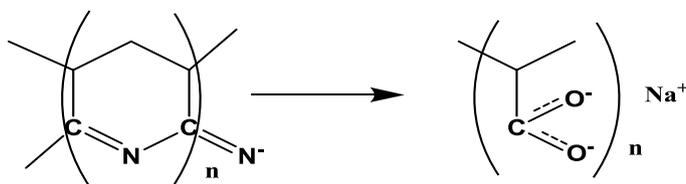
Однако этот процесс сопровождается протеканием разнообразных побочных реакций, которые в большинстве случаев сводятся к образованию циклических структур, что обусловлено строением ПАН и спецификой свойств CN-групп.



Наиболее широко для получения хемосорбционных волокон используется реакция омыления нитрильных групп ПАН волокон при действии гидроксидов натрия. Поскольку полиакрилонитрильное волокно при омылении растворяется, то первой стадией в технологическом процессе получения такого волокна является проведение сшивки макромолекул ПАН путем обработки его гидразином при температуре 95⁰С в течение 2 часов. При этом сшивке подвергается порядка 30 % нитрильных групп полимера.

Затем сшитое гидразингидратом ПАН волокно подвергают обработке 5-10 %-ным раствором NaOH при температуре 80⁰С в течение 1-1,5 часов, что приводит к омылению нитрильных групп и обеспечивает введение в волокно карбоксильных групп.

Образовавшиеся в ходе гидролиза амидные (имидные) группы гидролизуются до карбоксилат-ионных с выделением молекулы аммиака по следующей схеме:



В ходе щелочного гидролиза промежуточной стадией является циклизация ПАН с образованием системы сопряженных связей C=N, которые в слабощелочной среде подвергаются гидролизу в первую очередь. Нитрильные группы в этих условиях не реагируют.

В работе [8] процесс сшивки и омыления нитрильных групп ПАН волокна предложено проводить в одну стадию – водным раствором, содержащим 120 г/л гидроксида натрия и серно-кислого гидразина, при температуре 90-96°C.

При изучении кинетики щелочного гидролиза ПАН [9,10] показано, что увеличение степени гидразидирования приводит к заметному повышению скорости гидролиза. Это связано с гидролитической неустойчивостью образующихся при гидразидировании звеньев, а также их влиянием на кислотно-основные свойства полимерной цепи и на кинетику гидролиза нитрильных групп. Однако метод полимераналогичных превращений волокнообразующих полимеров малоэффективен, так как получение хемосорбционных волокон с высокой сорбционной емкостью ограничено возможной практически полной потерей механических свойств при реализации глубокой степени превращения макромолекул полимера. Для сохранения волокнистой формы этот метод также требует проведения дополнительного процесса сшивки макромолекул.

Метод, основанный на введении в волокно сорбционно-активных групп с использованием прививочной полимеризации мономеров, содержащих активные группы, позволяет получать модифицированные волокна с разнообразными функционально- активными группами (благодаря наличию широкого набора ионогенных мономеров винилового ряда) и с высокой сорбционной активностью (вследствие распределения привитого полимера в поверхностных слоях ориентированного волокна).

Прививочная полимеризация ионогенных мономеров осуществляется в основном по радикально-цепному механизму [11-17].

Анализ литературных данных по разработке химических методов синтеза привитых сополимеров свидетельствует о высокой эффективности использования для инициирования прививочной полимеризации окислительно-восстановительных систем, один из компонентов которых может быть зафиксирован на волокне. Авторами [18] при изучении

закономерностей прививочной полимеризации выявлен ряд особенностей протекания процесса прививочной полимеризации на границе раздела твердой и жидкой фаз к ориентированным термопластичным полимерам. Обнаружено влияние структурно-физических свойств (ориентации и степени кристалличности) и молекулярной динамики полимера как твердого тела на кинетику радикальной прививочной полимеризации. Установлено, что эффективность инициирования и начальная скорость реакции прививочной полимеризации на ориентированных полимерах возрастает с повышением молекулярной подвижности цепей полимерной матрицы.

Химическое строение полимерных волокон оказывает большое влияние на процесс прививочной полимеризации. Установлена взаимосвязь потенциала ионизации полимерных матриц и количества образующегося привитого сополимера. Согласно квантово-химических расчетов, минимальной энергией, необходимой для удаления из полимерной системы электрона, обладает макромолекула поликапроамида ($I = 9,5$ эВ), а наиболее высокий потенциал ионизации ($11,0$ эВ), по данным расчета, у поливинилового спирта, промежуточное положение в этом ряду занимает гидратцеллюлоза ($I = 10,7$ эВ). Показано, что чем ниже потенциал ионизации молекулы, тем больше образуется привитого полимера [19,20].

В полимерных волокнах (поликапроамидное, гидратцеллюлозное, поливинилспиртовое) в процессах прививочной полимеризации могут участвовать группы различного строения (рисунок 1). У поликапроамида возможно образование макрорадикала с локализацией неспаренного электрона на углероде CH_2 -группы, находящейся в α -положении к азоту амидной связи, и на атоме азота амидной группы. В гидратцеллюлозе имеются три таких группы: две вторичные гидроксильные группы и одна первичная. Образование макрорадикала в поливиниловом спирте может происходить как на третичном атоме углерода, так и на кислороде гидроксильной группы.

На примере прививки метилметакрилата для установления строения макрорадикалов, инициирующих прививочную полимеризацию, рассчитаны энтальпии отрыва атома водорода (ΔH_R , кДж/моль) от соответствующих групп полимеров-матриц по уравнению [19]:

$$\Delta H_R = (E_R + E_H) - E_{RH},$$

где E_R – энергия радикала фрагмента полимерной молекулы, кДж/моль;

E_H – энергия атома водорода (-1261,4 кДж/моль);

E_{RH} – полная энергия молекулы, кДж/моль.

Согласно данным таблицы 1, энтальпия отрыва атома водорода от CH_2 -группы поликапроамида составляет 303 кДж/моль, а на отрыв атома водорода от азота амидной группы затрачивается больше энергии ($\Delta H_R = 346$ кДж/моль). В случае гидратцеллюлозы наименьшая энтальпия отрыва атома водорода 395 кДж/моль характерна для первичной ОН-группы.

Энергия отрыва атома водорода от гидроксильных групп, находящихся у второго и третьего атомов углерода полимера несколько выше (406 и 407 кДж/моль). В поливиниловом спирте отрыв атома водорода от третичного атома углерода происходит с энтальпией 293 кДж/моль, а возможность образования макрорадикала на кислороде ОН-группы характеризуется значительно большей энергией (403 кДж/моль). Полученные данные позволяют в общем охарактеризовать относительную стабильность образующихся макрорадикалов в полимерных системах, т.к. известно, что макрорадикалы с меньшей энтальпией отрыва атома водорода будут иметь большую термодинамическую устойчивость.

Метод прививочной полимеризации ионогенных мономеров нашел применение при получении волокон ЦМ-А (прививка полиметилвинилпиридина к ГЦ волокну) и хемосорбционного поликапроамидного волокна путем прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата и МВП (волокна Полан-А1):

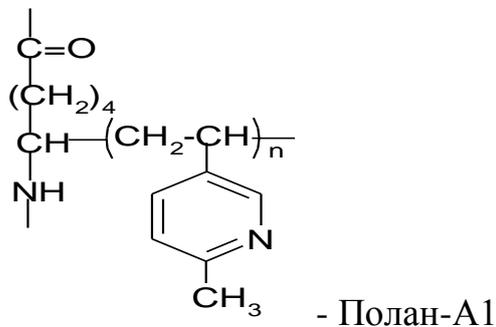
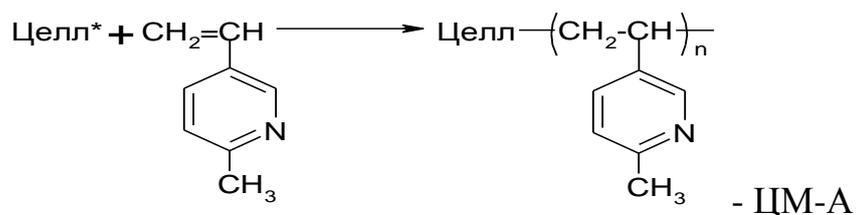
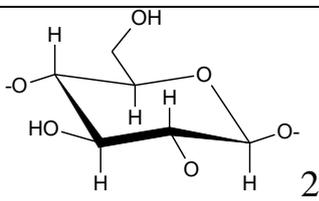
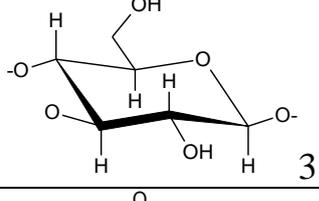
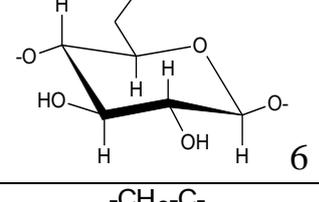
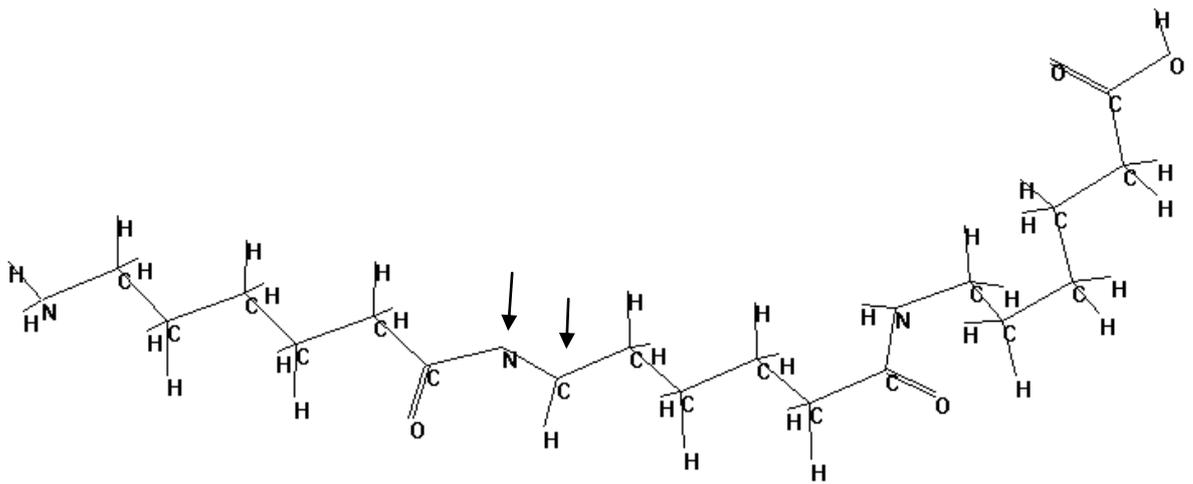


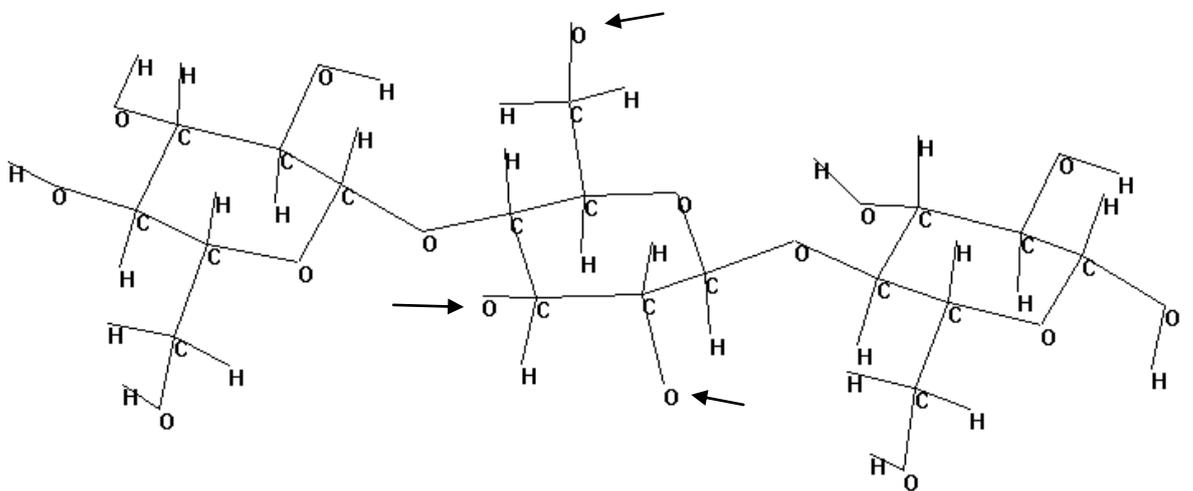
Таблица 1 – Энтальпии отрыва атома водорода (ΔH_R , кДж/моль) и распределение спиновых плотностей (ρ_{sp}) для моделей различных полимеров-матриц [19]

Полимер	Строение макрорадикала	ΔH_R , кДж/моль	ρ_{sp}
Поликапроамид	$-(\text{CH}_2)_4\text{CHNH}-$	303	0,4915
	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{N}-$	346	0,5656
Гидратцеллюлоза		406	0,5403
		407	0,5466
		395	0,5186
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	293	0,5356
	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	403	0,5618

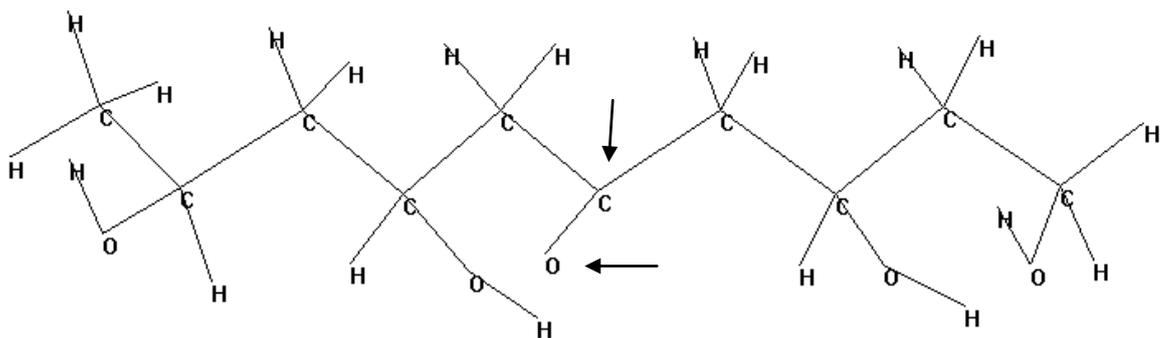
2, 3, 6 – соответствующие положения гидроксильных групп в гидратцеллюлозе



а) Модель молекулы полиакрамоида



б) Модель молекулы гидратцеллюлозы



в) Модель молекулы поливинилового спирта

Рисунок 1 – Структуры радикальных фрагментов полимеров-матриц

В последние годы появилось волокно Фибан на основе привитого сополимера ПКА и полиметакриловой кислоты. Если в первых двух случаях для инициирования прививочной полимеризации используются окислительно–восстановительные системы, то в случае Фибана радиационный способ. Существенный интерес в научном плане и практическом отношении представляют хемосорбционные волокнистые материалы, полученные путем прививочной полимеризации неионогенных мономеров с последующим превращением привитого полимера при действии ионогенных модификаторов. Этот метод лежит в основе получения волокнистого сульфокатионита Фибан К-1 (Н-форма), который включает прививку к полипропиленовому волокну сополимера стирола и дивинилбензола (98/2%) и последующее сульфирование полученной матрицы концентрированной серной кислотой с полной объемной емкостью, равной 3.0 мг-экв/г [21].

В настоящее время на основе привитых сополимеров волокнистой полимерной матрицы с полиглицидилметакрилатом путем полимераналогичных превращений высокорекреакционных оксирановых групп полимера получен большой круг хемосорбционных волокон нового состава [22-27]. Следует отметить, что данный метод несмотря на двухстадийность процесса получения хемосорбционных волокон с использованием привитых сополимеров с ПГМА характеризуются высокой технологичностью процесса.

Во-первых, синтез привитых сополимеров волокнообразующих полимеров с ПГМА с использованием высокоэффективной ОВС, содержащей комплексное соединение меди и пероксид водорода, протекает с конверсией мономера на уровне 95-97% практически без образования гомополимера, что делает эту стадию процесса получения хемосорбционных волокон высокоэффективной и экологически достаточно чистой. Во-вторых, привитые цепи ПГМА вследствие своей гидрофобности в определенной степени защищают волокнистую полимерную матрицу от воздействия агрессивных сред в условиях сорбционных процессов, способствуя

сохранению физико-механических свойств хемосорбционных волокон. В качестве модифицирующих реагентов, используемых для введения сорбционно-активных групп в привитые цепи ПГМА, были использованы диметиламин, диэтиламин, моноэтаноламин, дигидроксиэтиламин, гуанидин, полиэтиленполиамин, серосодержащие соединения (тиомочевина, тиоционат калия) [18]. Общая схема получения хемосорбционных волокон по реакции прививочной полимеризации и последующих полимераналогичных превращений привитых полимеров приведена на рисунке 2 [22].

Метод полимераналогичных превращений привитых сополимеров волокнообразующих полимеров и ПГМА нашел широкое применение при получении группы хемосорбционных волокон Полан-2 со статической объемной емкостью по HCl на уровне 2-3 ммоль/г [23-25].

При исследовании закономерностей получения волокон типа Полан-2 установлено влияние функциональности алифатических аминов на эффективную энергию активации аминирования привитого полиглицидилметакрилата и конверсию оксиановых групп, обусловленное изменением конформации и молекулярной динамики привитых цепей ПГМА в результате структурных преобразований в процессе синтеза его аминокпроамида. Показано, что двустадийный процесс модифицирования поликапроамида приводит к формированию слоистой структуры волокнистого комплексита, состоящей из поликапроамида и аминокпроамида полиглицидилметакрилата с размытой межфазной границей вследствие химического взаимодействия между ними [24].

На основе математического моделирования макрокинетики процессов полимераналогичных превращений привитых цепей полиглицидилметакрилата различной природой функционально-активных соединений получены уравнения, позволяющие регулировать процесс получения такого типа хемосорбционных волокон [28-33].

В таблице 2 приведены физико-механические свойства волокнистого хемосорбента, полученного путем аминирования привитого сополимера ПКА-ПГМА моноэтаноламином.

Таблица 2 – Механические свойства хемосорбционного волокна ПКА-ПГМА-МЭА [24]

Волокно	Линейная плотность, текс	Разрывная нагрузка, сН	Прочность, сН/текс	Усадка, %	Удлинение, %
ПКА	0.20	7.8	39	5.3	44
ПКА-ПГМА	0.45	9.9	22	2.9	27
Хемосорбционное волокно	0.5	6.0	12	0.7	15

Как видно, разрывная нагрузка хемосорбционного волокна не существенно изменяется по сравнению с исходным поликапроамидным волокном, однако вследствие прививки ПГМА, за счет повышения практически в два раза линейной плотности, прочность хемосорбционного волокна снижается до 12 сН/текс. Следует отметить, что уровень прочностных свойств такого типа хемосорбционных волокон выше, чем известных хемосорбционных волокон Вион (5-10 сН/текс). Коэффициенты вариации по разрывной нагрузке и удлинению волокнистого хемосорбента (19.3 и 17.8% соответственно) указывают на относительно равномерное распределение полимера-модификатора в волокне.

В последние годы разработан новый класс хемосорбентов – композиционные хемосорбционные материалы «Поликон-К» (с СОЕ по NaOH 2.5-3.0 ммоль/г), полученные поликонденсационным способом [34-37]. Ионитовая матрица этих материалов представляет собой сильнокислотный фенолосульфокатионит и по своей структуре относится к пространственно-сшитым и относительно хрупким полимерам.



Рисунок 2 – Общая схема получения хемосорбционных химических волокон по реакции прививочной полимеризации и последующих полимераналогичных превращениях [22]

Получен модифицированный фенольной смолой катионообменный волокнистый материал на основе базальтового волокна [38]. При содержании модификатора на уровне 10% волокнистый катионит имеет обменную емкость 3.5 ммоль/г.

В работе [39] рассмотрено получение полимерных материалов с полифункциональной сорбционно-активной поверхностью на основе поливинилхлорида с активным слоем цикламов в целлюлозной матрице.

1.2 Сорбционные свойства хемосорбционных волокон

В настоящее время для решения задач по очистке сточных вод и производственных выбросов применяют различные методы в том числе широко используются и сорбционные технологии с применением полимерных гранулированных и волокнистых сорбентов.

Большое число работ посвящено очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов [40-53]. В работе [52] изучены сорбционные свойства и кинетические характеристики сорбции ионов тяжелых металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащихся в технологических растворах гальванических производств, хемосорбционным полиамидным волокном Полан-2, полученным по реакции гидразидирования привитого сополимера ПКА - ПГМА с СОЕ по НСІ 1.17 ммоль/г (ПКА-ПГМА-ГГ). Показано, что данный волокнистый сорбент обладает высокой активностью при сорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} даже в области низких концентраций 0.125 г/л. Степень извлечения находится на уровне 99%, что обуславливает целесообразность использования полученного волокна при сорбции микропримесей этих металлов. Несколько меньшая степень извлечения (93 и 95.5%) получена для растворов, содержащих соответственно ионы Cu^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при концентрации 0.125 г/л. При этом при варьировании модуля (даже при десятикратном) степень извлечения исследуемых тяжелых металлов снижается незначительно.

Эффективность в распределении ионов металлов между волокном и раствором в широком интервале концентраций при комнатной температуре устанавливается за короткое время (20-30 мин.), что определяется высокой удельной поверхностью хемосорбента – $90 \text{ м}^2/\text{г}$ и преимущественным расположением химически активных групп в поверхностных слоях волокна.

Известно, что большинство лигандных групп основного характера имеют сильное сродство к ионам водорода, так как энергия координационной связи $L^- \rightarrow H^+$ больше энергии связи $L \rightarrow M^{n+}$. Это определяет существенное влияние концентрации H^+ в растворе на комплексообразование ионогенных групп. Кривые зависимости $R=f(pH)$, приведенные в работе [52], показывают, что в исследуемых условиях наибольшая эффективность сорбции 3d-элементов наблюдается в интервале pH 5-7. С увеличением кислотности раствора ($pH < 5$) степень извлечения ионов металлов резко снижается до 20-40%, что обусловлено уменьшением концентрации координационно – активных (непротонированных) ионогенных групп в фазе волокна и изменением их электронодонорных свойств. При использовании в процессе сорбции хемосорбционного волокна в $\bar{O}H$ форме, отмечалось повышение величины pH равновесного раствора за счет перехода $\bar{O}H$ ионов при комплексообразовании в раствор.

С учетом общих представлений о координации ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) с содержанием лигандных групп и сорбционной емкости можно считать, что в исследуемых системах в процессе сорбции на хемосорбционном волокне, содержащем $>NH$ и $-NH_2$ группы, образуются комплексы, описываемые общей формулой ML_4 . Вследствие полимерной природы лигандных групп волокна, их нерегулярного распределения по цепи и гетерогенности среды, в которой происходит извлечение ионов металлов, наиболее вероятен межцепочечный процесс комплексообразования, а не внутримолекулярный. Что касается комплексообразования хрома, то оно протекает через стадию восстановления $Cr(VI)$ в фазе волокна до $Cr(III)$, что,

по-видимому, обусловлено наличием в волокне гидразидных групп, обладающих восстановительными свойствами ($E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/3\text{Cr}^{3+}=1.33\text{В}$, а $E^\circ \text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2= -1.16\text{В}$). Так, вначале волокно приобретает коричневую окраску, а затем в процессе цвет сорбента изменяется до грязно–зеленого, присущего комплексам Cr(III). Коричневый цвет волокна, по-видимому, является следствием смешения оранжевого – красного цвета иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и зеленого - за счет частичного восстановленного на сорбенте хрома (VI).

При проведении группового концентрирования ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ из растворов с концентрацией ионов металлов 0.25 г/л. Приведенные ниже коэффициенты распределения (k_d) свидетельствует, что гидразинсодержащее хемосорбционное волокно практически равнозначно сорбирует все исследуемые компоненты и в данной системе не проявляет селективность:

Ион	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
$k_d \cdot 10^{-3}$, мл/г	9.9	9.8	9.9	9.4

Что касается емкостных характеристик, то наибольшую активность полученный сорбент проявляет к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (1.89 моль/г), а наименьшую при сорбции ионов Zn^{2+} (1.52 ммоль/г) (таблица 3).

Таблица 3 – Сорбционная емкость волокна ПКА-ПГМА-ГГ при сорбции ионов тяжелых металлов из растворов концентрации 1 г/л

Ион	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
СЕ, мг/г	98.36	99.24	99.44	98.40
СЕ, ммоль/г	1.54	1.69	1.52	1.89

По сорбции ионов меди хемосорбционное волокно ПКА-ПГМА-ГГ существенно превосходит волокнистый хитозановый сорбент (СОЕ 2.5 ммоль/г), полученный путем нанесения хитозана на вискозную нить [54], сорбционная емкость которого по меди не превышает 0.9 ммоль/г, но уступает волокну Полиоргс-35 [55]. Сорбционная емкость ПКА-ПГМА-ГГ по

ионам цинка и никеля значительно выше, чем у Полиоргса-35 в 1.5 и 2 раза. Степень очистки воды от ионов цинка сопоставима с использованием для этих целей хемосорбционного волокна Вион.

При изучении сорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} хемосорбционным волокном, полученным при аминировании сополимера ПКА-ПГМА этилендиамином, было установлено, что сорбционная емкость его значительно выше по сравнению с хемосорбентом ПКА-ПГМА-ГГ [56].

В [57] дано количественное описание закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} амингидроксилсодержащим волокнистым комплекситом. Определены основные кинетические и концентрационные характеристики процессов, а также координационные свойства комплекситов, образующихся в фазе сорбента. Полученный комплексит, как показано в [58], обладает высокой активностью по отношению к ионам Ni^{2+} и Cd^{2+} .

Процесс сорбции ионов свинца ПКА волокном, содержащим привитой полидиметиламиноэтилметакрилат, с СОЕ волокна по НСІ 2.6 ммоль/г рассмотрен в работе [59]. Сорбцию проводили в статистических условиях из водных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наличие третичных аминогрупп в сорбенте предопределяет сорбцию ионов металлов по механизму комплексообразования, в котором координационно-активной является депротонированная форма аминогрупп. Известно, что в водных растворах аминогруппы находятся в различных взаимосвязанных формах. Учитывая это, авторами была проведена предварительная обработка волокна 0.5% раствором HNO_3 для замены противоиона OH^- протонированной формы аминогрупп на ионы NO_3^- . При исследовании влияния концентрации ионов Pb^{2+} на процесс сорбции хемосорбционным волокном их содержание варьировали в интервале от 30 до 500 мг/л при постоянном значении рН, равном 4, и продолжительности процесса 40 мин. Выбранная продолжительность процесса сорбции обусловлена тем, что за данный промежуток времени практически достигается равновесие в распределении ионов свинца между волокном и раствором. Анализ кинетических кривых

показывает, что время установления кажущегося равновесия при температуре 20°C, модуле 100 и величине pH=4 практически не зависит от состава раствора и составляет всего 20 минут, что, по-видимому, связано с участием в комплексообразовании с ионами свинца лигандных групп расположенных только на поверхности волокнистого сорбента.

Повышение температуры процесса сорбции до 40°C приводит к незначительному росту как степени извлечения, так и статической сорбционной емкости волокна. Лишь повышение температуры процесса до 60°C приводит к изменению кинетических параметров - повышению начальной скорости сорбции на 20%, заметному увеличению статической сорбционной емкости и степени извлечения ионов свинца из раствора (46%). Кажущаяся энергия активации сорбции Pb^{2+} составляет 17кДж/моль. Примерно такую же энергию активации имеет процесс сорбции хлорплатинат-ионов модифицированным полиакрилонитрилом, содержащим звенья полиэтиленполиамины [60].

Принципиально важное значение имеют данные о взаимосвязи строения и сорбционных свойств волокнистых хемосорбентов различных веществ, что обуславливает возможность создания новых высокоэффективных способов очистки технологических и сточных вод. Химическое строение и структура полимерного волокна – матрицы уже на стадии получения хемосорбента определяет распределение лигандных групп, например, по поверхности или в объеме, что влияет на соотношение диффузионной и кинетической области протекания процессов сорбции. Использование бифункциональных соединений для введения в волокно сорбционно-активных групп, вследствие образования пространственно-сшитого полимера, изменяет конформационный набор полимерной цепи, благодаря чему часть лигандных групп, способных к образованию координационных связей, характеризуется ограниченной молекулярной подвижностью.

Детальный анализ влияния химической природы и структуры полимерной матрицы аминоксодержащих хемосорбционных волокон на сорбционные свойства рассмотрен в работе [61]. В связи с этим была исследована сорбция ионов меди (Cu^{2+}) волокнистыми хемосорбентами, полученными на основе полимерных волокон различного строения: поликапроамидного, поливинилспиртового и гидратцеллюлозного, отличающихся химической природой, но главное – структурой. Так, поликапроамидное волокно, сформованное из расплава, имеет плотную структуру, в то время как структура поливинилспиртового и гидратцеллюлозного – более рыхлая. Для введения функционально–активных групп вначале осуществляли к волокну прививку ПГМА, а, затем по реакции аминирования оксирановых групп при использовании триэтилентетрамина вводили в волокно комплексообразующие аминогруппы.

Как показали проведенные исследования, прививочная полимеризация глицидилметакрилата к ПКА волокну благодаря более высокой степени кристалличности и ориентации поликапроамида протекает в поверхностных слоях. Согласно данным электронной микроскопии поперечных срезов таких модифицированных волокон после удаления полимера – матрицы слой привитого ПГМА практически не затрагивает центральную часть ПКА волокна даже при содержании полиглицидилметакрилата в волокне около 100%, в то время как при прививке глицидилметакрилата к гидратцеллюлозному волокну привитой полимер распределяется по всему сечению волокна, на что указывает отсутствие полости после травления. Можно полагать, что и при модификации поливинилспиртового волокна с использованием прививочной полимеризации глицидилметакрилата наблюдается такая же картина. В соответствии с этим функционально–активные аминогруппы в хемосорбционном ПКА волокне будут находиться в поверхностных слоях, а в аналогичных ПВС и ГЦ волокнах – в объеме (таблица 4).

Влияние структуры полимера и распределения электродонорных аминогрупп в полимерных волокнистых хемосорбентах при сорбции проявляется прежде всего в кинетике процесса. Согласно полученным данным, начальные скорости сорбции ионов меди из растворов различной концентрации хемосорбентом на основе гидратцеллюлозного волокна существенно выше (в 1.5- 2 раза) по сравнению с поликапроамидным хемосорбционным волокном при одинаковом содержании лигандных групп (таблица 5).

Таблица 4 – Общая характеристика исследуемых хемосорбционных волокон

Показатель	Волокнистые хемосорбенты на основе волокон		
	ПКА	ПВС	ГЦ
Содержание лигандных групп, (Нам, %)	5.0	3.6	5.0
Распределение лигандных групп в хемосорбенте	По поверхности	По всему объему	По всему объему
СОЕ, ммоль/г	3.6	2.6	3.6
Коэффициент набухания	1.6	2.3	2.0

Таблица 5 – Начальные скорости сорбции ионов меди волокнистыми хемосорбентами из растворов различной концентрации [61]

Хемосорбент на основе волокна	$V_{нач}$, моль·(л/с) при $C_{Cu^{2+}}$ ммоль/л			
	5	7	10	15
ПКА	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$
ГЦ	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-5}$

Вследствие менее плотной структуры полимера–матрицы и распределения координационно–активных групп по сечению волокон, хемосорбционные поливинилспиртовые и гидратцеллюлозные волокна характеризуются большей доступностью лигандных групп ионам меди и обеспечивают благоприятный для комплексообразователя конформационный набор звеньев цепей, содержащих лигандные группы.

Как видно из данных таблицы 6, полиаминные хемосорбционные волокна при подборе соответствующих условий могут иметь емкостные показатели по ионам меди на уровне 165-220 мг/г, что соответствует образованию комплексов состава 1:1 в расчете на аминогруппы. Такого же состава комплексы приводятся в работах [62,63] для ионов кобальта и никеля.

Таблица 6 – Влияние гидромодуля на емкостные характеристики волокнистых хемосорбентов [64]

Гидромодуль	СЕ		Степень извлечения (R),%	Соотношение металл:лиганд (M:L)
	ммоль/г	мг/г		
ПВС-ПГМА-ТЭТА				
100	0.91	58	96	1:3
500	2.58	165	52	1:1
1000	2.56	164	26	1:1
ГЦ-ПГМА-ТЭТА				
100	0.82	53	86	1:4
500	3.48	223	69	1:1
1000	3.48	223	35	1:1

Условия процесса. Концентрация Cu^{2+} 10 ммоль/л, температура 20°C, продолжительность 1440 минут

Полученные высокие значения сорбционной емкости предопределяют возможность создания высокоэффективных технологических процессов улавливания ионов меди с использованием волокнистых фильтров на основе полученных полиаминных хемосорбентов.

При изучении кинетики сорбции ионов меди при различной температуре показано, что при небольшом повышении температуры сорбции с 20 до 40°C сорбционная емкость возрастает для всех используемых полиаминных волокнистых сорбентов, что авторы связывают с увеличением в 2.5-3 раза коэффициента диффузии. Однако сравнительный анализ полученных данных в более широкой области температур свидетельствует о неоднозначном влиянии температуры на емкостные и кинетические характеристики полиаминных волокнистых хемосорбентов различного

строения. Так, для хемосорбентов, полученных на основе ПВС и гидратцеллюлозных волокон, изменение температуры в интервале 40-80°C не влияет на кинетические показатели сорбции ионов меди. Значение скоростей сорбции и времени полусорбции, а также коэффициенты диффузии практически остаются постоянными. В то же время, на процесс сорбции ионов меди хемосорбционным волокном ПКА-ПГМА-ТЭТА температура оказывает существенное влияние во всем исследуемом интервале. Так, в области 20-80°C наблюдается повышение начальной скорости сорбции с $4.8 \cdot 10^{-6}$ до $1.49 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) и снижение времени полусорбции с 25 до 7 минут. Одновременно с этим повышается активность сорбента к комплексообразованию, что выражается в увеличении сорбционной емкости и повышении степени извлечения ионов меди из растворов в 1.8-1.9 раз и может быть следствием проявления конформационного эффекта и повышения коэффициента диффузии.

В работах [65-68] исследованы закономерности сорбции ионов меди хемосорбционным поликапроамидным волокном, содержащим химически-активные карбоксильные группы, с СОЕ по NaOH, равной 2.8 и 4.0 ммоль/г, полученным путем прививочной полимеризации метакриловой кислоты к ПКА волокну.

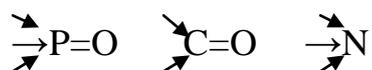
Исследования процесса сорбции ионов меди в условиях, когда карбоксильные группы хемосорбента находятся в H- и Na-формах, показали, что сорбенты имеют различную реакционную способность, и в условиях равновесия сорбционная емкость составляет 0.31 и 1.36 ммоль/г соответственно. Наряду с этим, для образца, находящегося в протонированной форме, существенно ниже не только сорбционная емкость, но и начальная скорость извлечения ионов меди ($0.7 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)) вместо $5.1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) для солевой формы карбоксильной группы сорбента. Высокая сорбционная активность карбоксильных групп в Na-форме по отношению к ионам Cu^{2+} обусловлена, с одной стороны, превращением макромолекул полиметакриловой кислоты в полимерную цепь, содержащую

большое число ионизированных групп, взаимное отталкивание которых приводит к значительному набуханию полимера (160% для Na-формы вместо 20% для H-формы), что отражается на диффузии сорбата к химически активным группам. С другой стороны, заряженные ионы создают высокую локальную плотность заряда, что влияет на свойства находящихся в растворе ионов.

Следует отметить, что рассчитанные значения скоростей сорбции ионов Cu^{2+} на порядок выше, чем при комплексообразовании ионов этого металла лигандными аминогруппами сорбента [64] в привитых цепях поликапроамидного волокна. Полученные коэффициенты распределения меди намного превышают соответствующие значения низкоосновных гранульных анионитов.

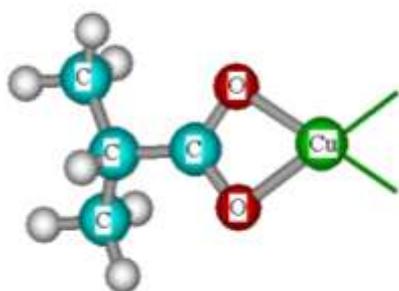
Что касается механизма сорбции, то, исходя из свойств слабо- и среднекислотных катионитов, процесс сорбции ионов переходных металлов может происходить в результате одновременно протекающего ионного и координационного взаимодействия или только координационного взаимодействия.

По координационной активности комплексит, содержащий карбоксильную группу, в соответствии с уравнением Гаммета [69] находится в ряду

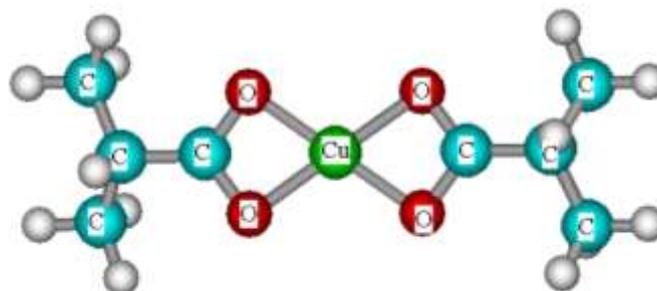


Это и работы Капыловой-Валовой по исследованию сорбционных свойств хемосорбента Вион КН-1 [70] явились основанием для описания процесса сорбции ионов Cu^{2+} карбоксилсодержащим поликапроамидным волокном по механизму комплексообразования.

Модели молекулярных структур образующихся комплексов ионов меди с карбоксильными группами полиметакриловой кислоты могут быть представлены следующим образом



Комплекс строения I (заряд +1)



Комплекс строения II (заряд 0)

При этом состав среднестатистического координационного центра определяется соотношением концентрации координационно-активных групп полимера и ионов металла-комплексобразователя. Как следует из полученных данных, комплексы типа I типа значительно уступают по относительной устойчивости комплексам типа II.

На основании квантово-химических исследований с использованием метода РМЗ при полной оптимизации молекулярной геометрии авторами проведена оценка основных энергетических характеристик комплексных соединений меди с карбоксильными группами сорбента. Структурная организация образующихся комплексов Cu^{2+} с ионами COO^- привитой полиметакриловой кислоты представлена на рисунке 3. Как видно, в результате ионно-координационного взаимодействия ионов меди с ионами COO^- полиметакриловой кислоты происходит полная делокализация π -электронной плотности, вследствие чего отрицательный заряд поровну распределяется между двумя атомами кислорода карбоксильной группы, что может являться условием стабилизации образующихся комплексов.

Данные квантово-химических расчетов показали хорошую корреляцию со значениями констант устойчивости, полученных на основе экспериментальных результатов. Длины образующихся O-Cu связей I и II типа комплексов, косвенно характеризующие прочность связи, равны 1.92 и 1.91 Å соответственно. Как известно, одной из количественных характеристик прочности образующихся комплексов является энергия связи. Полученное

более высокое значение $E_{\text{связи}}$ для комплекса типа II свидетельствует о его большей устойчивости.

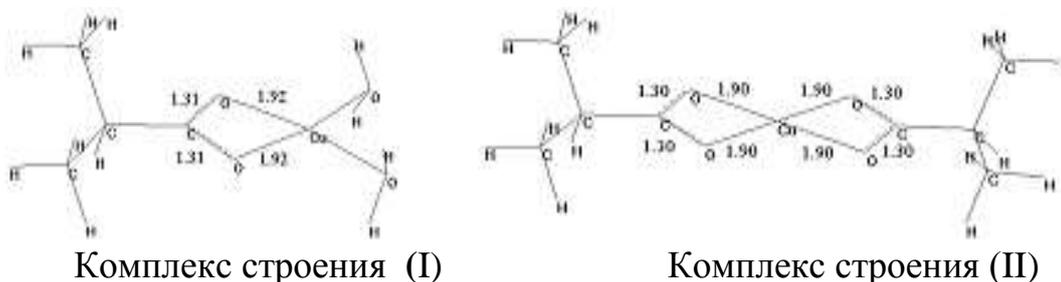
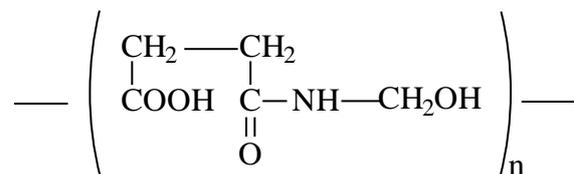


Рисунок 3 - Структурная организация образующихся комплекситов Cu^{2+} с ионами COO^- привитой полиметакриловой кислоты [67]

При исследовании ионообменных и кислотных свойств полиэлектролита, полученного на основе ПАН волокна (комплексит НАГ), содержащего карбоксильные (6-8%), амидоксимные (65%) и гидроксамовые (27%) группы было установлено, что его ионообменные характеристики и набухаемость в интервале ионных сил 0.1-0.5 при различных значениях pH в смесях вода-1,4-диоксан переменного состава определяются количеством активных функциональных групп и степенью их диссоциации, зависящими от эффектов специфической сольватации матрицы, устойчивости внутрисолевых и водородных связей между функциональными группами в фазе комплексита [71]. Установлено, что характер зависимости показателей общих констант диссоциации от степени диссоциации функциональных групп для всех исследованных смесей обусловлен силами неэлектростатической природы. Авторы связывают ослабление кислотных свойств комплексита с увеличением мольной доли 1,4-диоксана в смесях симбатно уменьшению значений диэлектрической проницаемости среды. Это свидетельствует о том, что растворитель является непосредственным участником процесса.

С целью концентрирования урана из карбонатсодержащих растворов типа морской воды, а также установления общих закономерностей процесса в [72] изучена кинетика сорбции урана в широком интервале концентраций и

температур модифицированным карбоксилированным волокнистым сорбентом ($\text{COE}_{\text{NaOH}}=2.0$ ммоль/г), полученным модификацией карбоксилированного щелочным омылением ПАН-волокна формальдегидом, со структурной формулой звена



Карбонатсодержащие растворы урана типа морской воды приготавливали растворением в стандартной морской воде (Каспийское море) трикарбонато-уранилатного комплекса $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ с добавлением для целей радиометрического контроля в качестве радиоактивного индикатора определенного количества раствора урана-233 с концентрациями урана в растворе ($3.33 \cdot 10^{-5}$ - $4.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при pH 7.78. Установлено, что кинетические зависимости во всем временном интервале удовлетворительно описываются обобщенным кинетическим уравнением Авраами-Ерофеева-Колмогорова. В результате математической обработки зависимости $\ln k - \ln C_{\text{p.исх}}$ и дальнейшей обработки параметров уравнения $\ln k = a + b \ln C_{\text{p.исх}}$ получено обобщенное полуэмпирическое уравнение

$$\ln K = (-5.9103 \pm 0.25) + (0.081 \pm 0.022) \ln C_{\text{p.исх}},$$

позволяющее рассчитать константу скорости процесса сорбции урана исследуемым волокнистым хемосорбентом. Выражая скорость процесса сорбции через термодинамические характеристики переходного состояния с помощью уравнения вида

$$\ln K = C - d/T,$$

где C и d – постоянные, характеризующие соответственно энтропию и энтальпию активации процесса сорбции, была определена энергия Гиббса процесса активации (ΔG^*). На основе значений C и d (таблица 7) рассчитано и обобщенное уравнение скорости процесса сорбции урана

$$\ln K = (-7.29 \pm 0.80) - (220.576 \pm 74)/T$$

Таблица 7 - Значения параметров обобщенного уравнения $\ln K = C - d/T$ и рассчитанные на их основе энтропия, энтальпия и энергия активации процесса сорбции урана [72]

$C_{p.исх.}, M$	C	$d, \text{град/с}$	$\Delta S^*,$ Дж/(моль·град)	$\Delta H,$ Дж/моль	$\Delta G^*,$ КДж/моль
$3.36 \cdot 10^{-5}$	-7.28 ± 0.80	220.576 ± 74	-60.857	1835.8	19.98
$1.15 \cdot 10^{-4}$					
$1.73 \cdot 10^{-4}$					
$7.13 \cdot 10^{-4}$					

Энергия активации процесса сорбции в исследуемых условиях оказалась равной ~ 19.9 КДж/моль, что указывает на малую величину потенциального барьера реакции и небольшую энергию активации внутренней диффузии. Показано, что в процессе извлечения урана наряду с ионным обменом протекает и комплексообразование.

1.3 Закономерности сорбции и восстановления ионов серебра

Поскольку задачами исследования диссертационной работы предусмотрено также концентрирование ионов серебра из технических растворов и получение серебросодержащих фильтров с бактерицидными свойствами для обеззараживания воды, в данном разделе литературного обзора рассмотрены вопросы, касающиеся сорбции ионов серебра и восстановление их до наночастиц. В последние годы материалы, содержащие наночастицы металлов, вызывают большой интерес, благодаря высокой перспективности их использования в различных областях техники и технологии, биотехнологии и медицины в качестве сорбентов, фильтрующих материалов, обладающих бактериостатическим и бактерицидным действием [73-75].

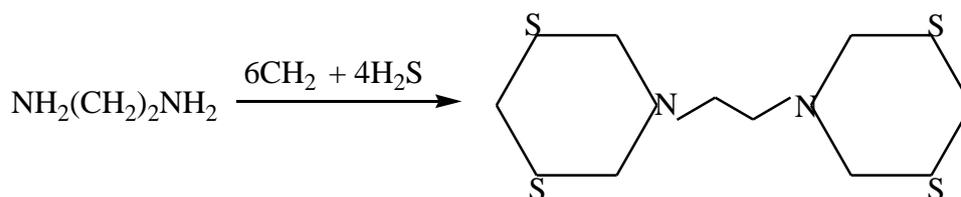
В работе [76] описан процесс комплексообразования этилендиамина с ионами серебра в водно-ацетоновых растворах, содержащих этилендиамин в количестве 1 моль/л и ионы серебра - 1 ммоль/л. Сорбцию проводили из растворов с ионной силой буферного раствора $\mu=1$. В качестве промежуточного электролита использовали раствор той же ионной силы, что и исследуемый, с соответствующей добавкой органического растворителя. Сопоставление значений рН исследованных растворов с величинами констант кислотной диссоциации этилендиамина в водно-ацетоновых растворах позволяет сделать заключение о том, что этилендиамин в растворе находится преимущественно в депротонированной форме. Авторы считают, что в этих условиях образуется комплекс $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$. Отсутствие полиядерных комплексов было доказано специальными опытами с переменными концентрациями ионов серебра.

Для определения устойчивости комплекса $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах при содержании 6-85 об. % органического растворителя использовали потенциометрический метод с серебряным индикаторным электродом. Испытания проводили при температуре $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ и ионной силе $\mu = 1$ (NaNO_3). В процессе эксперимента электрод серебрили в цианистом электролите серебрения. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Точность определения констант устойчивости $\pm 0,1$ ед. $\lg \beta$. Концентрация ионов серебра во всех исследованных системах составляла 10^{-3} г-ион/л.

Показано, что введение небольшой добавки органического растворителя (6,0 об %) уменьшает устойчивость этилендиаминового комплекса Ag^+ по сравнению с его устойчивостью в воде, что авторы объясняют образованием устойчивых агрегатов между водой и ацетоном (при небольшом содержании последнего). Увеличение концентрации ацетона до 20 об. % практически не изменяет устойчивость комплекса. В дальнейшем наблюдается повышение устойчивости комплекса с

увеличением содержания неводного растворителя. Следовательно, устойчивость этилендиаминового комплекса серебра в зависимости от содержания ацетона проходит через минимум. Повышение устойчивости комплекса $[Ag(en)_2]^+$ при содержании ацетона выше 20 об. %, как следует из данных работы, связано с разрушением агрегатов и уменьшением диэлектрической проницаемости раствора. Таким образом, устойчивость этилендиаминового комплекса $[Ag(en)_2]^+$, определяется двумя факторами. Один из них связан со структурными изменениями растворителя, приводящий к уменьшению устойчивости комплекса, а второй - с изменением электрической проницаемости, обусловленный увеличением содержания спирта, что вызывает увеличение устойчивости комплекса.

В [77] рассмотрена сорбция $Ag(I)$, $Pd(II)$, и $Hg(II)$ слабоосновным комплексообразующим сорбентом на основе бис-1,3,5-дитиазинан-5-ил-этана, полученного из этилендиамина, формальдегида и H_2S :



Сорбцию серебра проводили из растворов нитрата серебра при температуре $19 \pm 1^{\circ}C$, модуле обработки, равном 1:100 – 1:800, и постоянном интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение времени контакта фаз методом отдельных навесок. Концентрацию серебра определяли титриметрическим методом Фольгарда [78].

Установлена высокая эффективность реагента по отношению к ионам серебра при извлечении из 0,1 М растворов HNO_3 . Реагент полностью сорбирует Ag^+ из раствора с низкой концентрацией металла 0,0050 моль/л. В работе приводятся очень высокие величины предельной сорбционной емкости сорбента по серебру - 27,9 ммоль/г, а значение эквивалента сорбции по атомам серы равна 1,9 ммоль/(мг-атS). Из этого следует, что в условиях насыщения сорбента стехиометрия взаимодействия серебра с реагентом

соответствует соотношению $Ag:L=8:1$. В процессе сорбции цвет сорбента изменяется от ярко – желтого до коричневого и затем черного, что свидетельствует о сложном многостадийном взаимодействии реагента с Ag^+ . Результаты элементного анализа насыщенного сорбата свидетельствует о деструкции реагента в процессе сорбции Ag^+ (таблица 8), поскольку в сорбате отсутствует азот. Молярное отношение элементов позволяет предположить, что в состав продукта сорбции входят меркаптидные соединения типа $Ag - S - CH_2 - S - Ag$, сульфид серебра AgS и элементарное серебро.

Таблица 8 – Молярное отношение элементов в реагенте и насыщенных сорбатах по данным элементного анализа

Вещество	Кислотность водной фазы, моль/л	C:H:N:S	Металл:S(Cl)
Исходное		1:2,06:0,25:0,49	
Сорбат Ag^+	0.1 HNO_3	1:2,01:0,00:2,23	2,67:1

Высокой сорбционной активностью по отношению к ионам серебра обладают хелатные сорбенты на основе сополимера глицидилметакрилата и дивинилбензола, содержащие после проведения полимераналогичных превращений такие функционально-активные группы как amino-, amino-тиокарбаматными, триазольными. Сорбционная емкость которых по Ag^+ составляет 1.2, 1.33, 1.4 ммоль/г соответственно для указанных составов сорбентов [79]. Отмечается, что хорошая степень регенерации сорбента достигается при использовании 0.5M раствора тиомочевины или H_2SO_4 .

Аналогичный способ десорбции серебра, сорбированного из тиоцианатных растворов на анионите АН-25 раствором тиомочевины (30-50мг/л) в 0.3-0.5 M H_2SO_4 , описан в патенте [80].

В диссертационной работе [81] исследован процесс извлечения ионов серебра из водных растворов нитрата серебра биосорбентами, представляющими собой отходы производства антибиотиков. Микробные

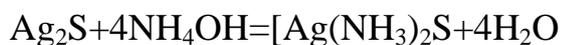
биомассы обладают универсальными сорбционными свойствами благодаря высокоразвитой поверхности (десятки-сотни квадратных метров на грамм) и наличия в составе клетки полифункциональных активных групп (карбокисильных, аминных, сульфгидрильных, фосфатных), способных образовывать комплексы с металлами, а также нерастворимые соединения. Биосорбенты относятся к группам полиамфолитов с преобладанием катионно-обменных свойств. Закономерности сорбции изучали на модельных азотнокислых растворах нитрата серебра. Известно, что в азотно-кислых растворах в зависимости от рН серебро существует в виде катионов (Ag^+) и их гидролизированных форм. В области исследуемых значений рН 1-5 серебро находится преимущественно в форме катиона. Вследствие этого и содержания в микробной биомассе групп кислотного характера следует, что сорбция серебра в этих условиях протекает в результате ионного обмена. Рассчитанная энергия активации 8.32 кДж/моль указывает на протекание процесса сорбции в диффузионной области. Оптимальным температурным режимом биосорбции серебра является 30-50°C. За пределами этого интервала происходит снижение степени извлечения на 20-30%.

Показано, что статическая обменная емкость по серебру относительно небольшая и в зависимости от природы биосорбента составляет 10-17 мг/г. Вследствие использования низкоконцентрированных растворов нитрата серебра степень извлечения составляет 60-80%. Динамическая обменная емкость составляет всего 30-50% от величины полной динамической емкости. Авторами показано, что при длительных динамических использований с прерыванием процесса сорбции ионов серебра, сорбционная способность биосорбента после выдержки вновь частично восстанавливается. Факт ускорения ионного обмена после перерыва известен для ионообменных смол, что косвенно свидетельствует о протекании процесса в режиме «гелевой» кинетики. В случае использования биосорбентов данный факт отмечен только для ионов серебра.

Для десорбции серебра с биосорбента рекомендуют использовать 5% водный раствор гидроксида аммония, образующий с серебром комплексной катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этот способ обеспечивает высокую степень извлечения серебра (95.9%). В этих условиях могут протекать следующие реакции:



Как было показано авторами, десорбция сульфидов и хлоридов серебра, которые присутствуют в биосорбенте, происходит в результате их растворения в аммиаке по схеме:



Статический анализ циклов сорбция-десорбция позволил предложить математическую модель прогноза эффективности этого процесса [82,83]:

$$Z(t) = -3 + 20e^{\frac{t}{12}} - 3 \cos\left(\frac{\pi t}{52} + \frac{\pi}{6}\right) - \frac{8}{5\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^t e^{-\frac{(t-15)^2}{5\sigma}} dt,$$

где $Z(t)$ – сорбционная емкость, t – циклы (часы).

Что касается механизма сорбции серебра на биосорбентах, то авторы [81,84] работ считают, что в начале происходит катионнообменные реакции между лигандными группами биомассы и ионами серебра и адсорбция AgNO_3 на сорбенте. Наряду с этим протекает и хемосорбция с образованием нерастворимых соединений серебра (Ag_2S , AgCl , AgOH), которые удерживаются в сорбенте за счет Ван-дер-Ваальсовских сил. Кроме того, имеет место восстановление Ag^+ и Ag^0 за счет функционально-активных групп биосорбента и в результате воздействия сильных световых потоков (известно, что AgNO_3 не устойчив к свету). Следует отметить, что основная масса серебра до 70% сорбируется в виде Ag^+ . К принципиально важным результатам исследования процесса сорбции ионов биосорбентами относится возможность извлечения серебра из малоконцентрированных растворов с высоким солевым фоном из тяжелых цветных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), поскольку в исследуемом диапазоне pH 1-3 эти металлы не

сорбируются. Что касается железа, то его наличие в солевом фоне не позволяет концентрировать серебро без примесей железа. Оно выделяется из растворов не только за счет сорбции ионов железа биосорбентом, начиная с рН 2.2, но и за счет выпадения осадка гидроксида железа [82,85].

К группе активных сорбентов ионов серебра относятся и углеродные материалы, такие как активированный уголь (АУ), активированное углеродное волокно (АУВ) и терморасширенный графит (ТРГ), свойства которых приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Общая характеристика углеродных сорбентов [86]

Показатель	АУ	АУВ	ТРГ
Влагосодержание, %	4,1	20,7	0,5
Водопоглощение, %	140	306	47
Сорбционная активность по йоду, %	127	158	30
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см ³ /г	0,5	0,5	0,1

При исследовании кинетики процесса сорбции ионов серебра из растворов азотнокислого серебра углеродными сорбентами концентрацию растворов AgNO_3 варьировали в интервале от 0,001 до 0,1 моль/л, а продолжительность контакта сорбента с раствором изменялась от 1 до 120 мин [86]. Показано, что время установления равновесия уменьшается при снижении концентрации AgNO_3 в растворе, а содержание серебра в составе углеродных сорбентов увеличивается. Так, для раствора азотнокислого серебра с начальной концентрацией 0,1 моль/л кажущее равновесие наступает через 60 минут, а для 0,001 моль/л через 5 минут. При этом, АУВ во всем интервале концентраций AgNO_3 в растворе сорбирует большее количество серебра по сравнению с другими углеродными материалами (таблица 10). В области низких концентраций рабочего раствора в условиях равновесия степень его извлечения достигает 99 %. АУ и ТРГ обладают практически одинаковой способностью сорбировать ионы серебра из

высококонтрированных растворов. Вместе с тем, адсорбция серебра из растворов с концентрацией 0,05 – 0,001 моль/л в структуре ТРГ ниже, чем в АУ и АУВ.

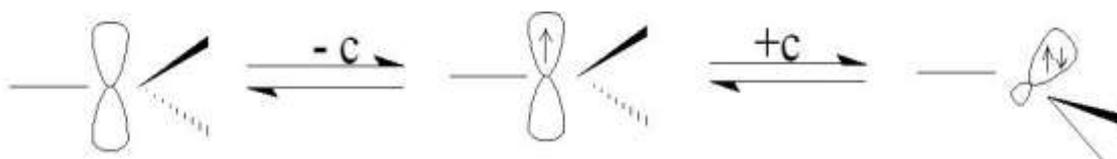
Высокой селективностью по отношению к ионам серебра и золота, как показано в [87-89], характеризуется углеродный сорбент марки АД-05-2, полученный на основе углей Кузнецкого бассейна путем их карбонизации и активации при температуре 600-700°С с удельной поверхностью 600 мг/г. Избирательность адсорбции ионов благородных металлов определяется природой поверхности углеродного сорбента и специфическим набором поверхностных соединений. Она направлена на ионы, способные к образованию прочных координационных соединений и имеющих сравнительно высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов. При изучении процессов сорбции серебра из цианистых водных растворов показано, что сорбционный процесс характеризуется высокой константой скорости ($0,678 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) при энергии активации 14,97 кДж/моль [87]. Это свидетельствует, что процесс сорбции частично носит ионообменный характер, в то же время электронная оболочка тяжелых металлов, содержащая на предвнешнем слое d-электроны, также участвуют в образовании дополнительных координационных связей.

Таблица 10 – Сорбционная емкость и степень извлечения серебра углеродными сорбентами

C _{AgNO₃} , моль/л	СЕ, мг/г			R, %		
	АУ	АУВ	ТРГ	АУ	АУВ	ТРГ
0,1	248	326	238	23	30	24
0,05	216	183	129	40	34	24
0,01	74	81	32	69	75	30
0,005	52	52	18	90	90	37
0,001	10	11	6	95	99	55

Условия сорбции: температура 20-22°С, продолжительность 5 суток

Установлено влияние функциональных групп и наличие неспаренных электронов на энергию сорбции. Наличие электроноакцепторных участков полисопряженной системы сорбентов способствует локализации на них неспаренных электронов. В зависимости от размеров полисопряженной системы и наличия гетероатомных функциональных групп заряд распределяется по всей поверхности сорбента, которая приобретает некоторый положительный заряд (электроны проводимости). Отрицательно заряженный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ за счет электростатических сил сорбируется на поверхности сорбента или образует химическую связь ионного типа по месту локализации положительного заряда [88]. Радикал (I) можно рассматривать как промежуточную форму между карб-катионом (II) и карб-анионом (III):



Методами квантовой химии CNDO и INDO выполнены расчеты энергии взаимодействия сорбирующей поверхности и комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и оценено влияние на энергетику процесса некоторых особенностей структуры сорбента [88]. Выполненные расчеты распределения электронной плотности по связывающим орбиталям химических связей внутренней сферы комплексного иона подтверждают, что серебро сорбируется в виде цианидного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. На основании математического моделирования процесса адсорбции $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ [89] на угольном сорбенте АД-05-2 получено уравнение регрессии:

$$A_{\infty} = 4.01705 \cdot 10^{-2} + 3.1537455 \cdot c - 52.836 \cdot c^2 + 1.144686 \cdot 10^{-3} \cdot \tau - 5.045 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2$$

Значения оптимальных величин, рассчитанные по этому уравнению, составляют: концентрация 0.0298 мг-ион/л; время 113.44 мин.; температура 45°C, величина адсорбции 0.1522 ммоль/г.

Результаты проведенных исследований процессов адсорбции ионов серебра свидетельствуют о заметном влиянии природы сорбента и концентрации раствора AgNO_3 на количество, размер, форму и расположение частиц серебра в составе углеродных адсорбентов. Адсорбция серебра в активированных углях происходит не только на поверхности активированного угля, но и в порах при этом частицы восстановленного серебра объединяются в агломераты, образуя на поверхности сорбента «кружево» (рисунок 4). Размеры элементарных частиц в серебрясодержащих активированных углях находятся в пределах от нескольких нанометров до 1 микрометра.

В случае получения серебрясодержащего активированного углеродного волокна путем обработки его раствором азотнокислого серебра с начальной концентрацией 0.001 моль/л частицы восстановленного металла, образующегося на поверхности и в порах волокна, имеют вид неправильных шариков размером от нескольких нанометров до двух микрометров (рисунок 5,б). При высокой сорбционной емкости по ионам серебра активированных углеродных волокон происходит объединение частиц восстановленного серебра в крупные агломераты, которые полностью покрывают поверхность волокна (рисунок 5, в). Размер таких образований лежит в пределах 5-10 мкм.

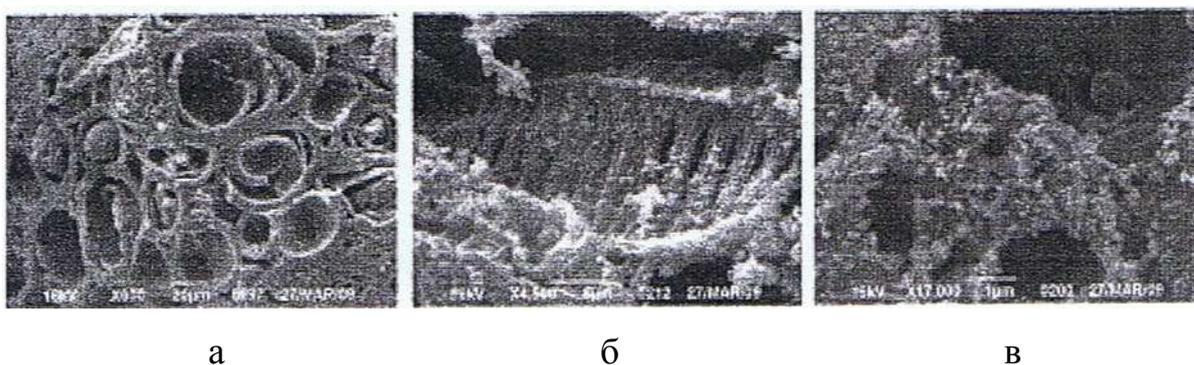


Рисунок 4 - Электронные снимки активированного угля
а - до сорбции серебра; б- содержание серебра 8 мг/г; в-содержание серебра 212 мг/г

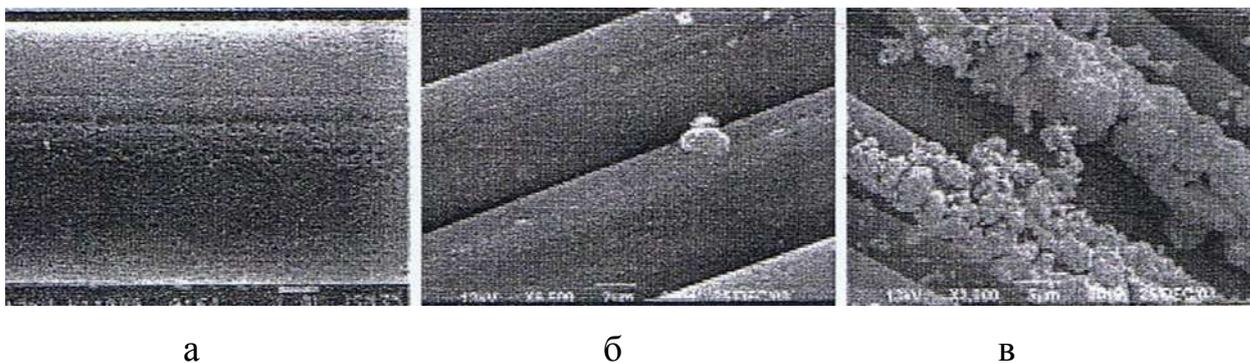


Рисунок 5 - Электронные снимки активированного углеродного волокна
 а - до сорбции серебра; б - содержание серебра 10 мг/г; в - содержание серебра 269 мг

В настоящее время одним из инновационных направлений в химии и химической технологии полимерных материалов является разработка методов получения металлических наночастиц стабилизированных в полимерных матрицах, поскольку металлы в ультрадисперсном состоянии обнаруживают необычные свойства, открывающие новые возможности их практического применения, что в полной мере относится к наночастицам серебра. Среди различных металлов серебро стало первым и на сегодняшний день, оно является главным объектом нанотехнологических медико-биологических исследований, так как установлено, что антимикробные свойства наночастиц серебра во много раз превосходят свойства его ионов. Размеры наночастиц серебра поддаются тестированию, что позволяет приблизить промышленное внедрение новых препаратов и отработать общие принципы их получения [75].

Особенности химических свойств наночастиц металлов состоят в высокой реакционной способности, обусловленной их повышенной склонностью к ионному и атомному обмену, адсорбции на различных поверхностях, возможности образования поверхностных связей с другими адсорбируемыми частицами и т.д. В тоже время, избыточная поверхностная энергия наночастиц металлов является причиной их низкой стабильности вследствие агломерации и осаждения. Кроме того, они легко

вступают в реакции с другими химическими соединениями, что резко сокращает время так называемой «жизни» свободных наночастиц металлов.

Существует две основные группы методов получения наночастиц металлов: физические - измельчение массивного вещества до частиц заданного размера и химические. Варианты химического синтеза различаются в основном типом восстановителя и системы, в которой осуществляется процесс.

С разработкой технологии получения углеродных наночастиц (фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, микроволокон) появилась возможность синтезировать наночастицы серебра непосредственно на поверхности таких углеродных материалов. Для этого сначала проводят каталитический синтез углеродных нановолокон на поверхности углеродных волокнистых материалов и затем на поверхность сформированных углерод/углеродных композитов осаждают серебро методом восстановительной адсорбции из водных растворов AgNO_3 [90]. Как показано в [91], размер частиц серебра на поверхности нановолокон составляет от 100 до 1500 нм. Полученные таким способом волокнистые материалы обладают высокой бактерицидной активностью. Уже при 2%-ном содержании частиц серебра на поверхности углеродных нановолокон диаметр зоны подавления роста бактерий составляет 11 мм.

Антимикробными свойствами относительно *Pseudomonasaeruginasa* обладают и полиакрилонитрильные нановолокна, полученные методом электроформования из раствора диметилформамида, содержащего 0,05-0,5% AgNO_3 после обработки волокна дуговым электрическим разрядом для восстановления ионов Ag^+ до Ag^0 [92]. Установлена антибактериальная активность наночастиц Ag , полученных распылением в высокочастотном электрическом разряде, по отношению грамположительным микроорганизмам *Eshcerchia coli* и грамм-положительным микроорганизмам *Staphylococcus aureus* [93]. Показано влияние размеров нановолокон из нейлона-6, наполненного частицами Ag , и содержания наночастиц Ag на

антибактериальные свойства мембран для ультрафильтрации, изготовленных из такого материала [94].

Среди различных способов стабилизации наночастиц металлов, предотвращающих их агрегацию, заслуживает внимания использование поверхностно-активных веществ, однако в случае использования таких материалов в медицине этот способ мало приемлем по причине токсичности поверхностно-активных веществ [95].

В работе [96] рассмотрен процесс фотохимического восстановления наночастиц серебра на поверхности хитозановых пленок, содержащих функциональные группы, обладающие восстановительным потенциалом. В отличие от химического восстановления, метод фотохимического восстановления позволяет получить наночастицы, обладающие более высокой чистотой, и кроме того синтезировать их в твердых средах и при низких температурах. Для введения в пленки хитозана химически-активных групп восстановительного характера авторы работы использовали глутаровый диальдегид и тетраальдегидное производное сахарозы, которые обеспечивали сшивку хитозана. Наличие их в хитозановых пленках позволило путем УФ-облучения осуществить химическое восстановление ионов серебра, содержащихся на поверхности пленки.

Согласно данным АСМ на поверхности хитозановых пленок после УФ облучения визуализируются наноразмерные частицы, размер которых зависит от природы альдегида после инкубирования в растворе AgNO_3 и его концентрации (рисунок 6). Как видно, на поверхности пленки, модифицированной глутаровым диальдегидом, формируется слой наноразмерных частиц (60-70 нм) (рисунок 6, А). Использование тетраальдегидного производного сахарозы приводит к образованию плотного слоя более мелких частиц размером 35 нм (рисунок 6, В). С увеличением концентрации глутарового диальдегида увеличивается содержание наночастиц с одновременным уменьшением их размеров (рисунок 6, С).

Полученные таким образом пленки проявляют антимикробную активность по отношению к *Staphylococcus aureus*.

В [97] описывается получение нанокompозитных тонких пленок, содержащих наночастицы Ag, методом послойного формирования поли-4-стиролсульфоната натрия и Ag⁺-хитозана с последующим электрохимическим восстановлением Ag⁺ до Ag⁰.

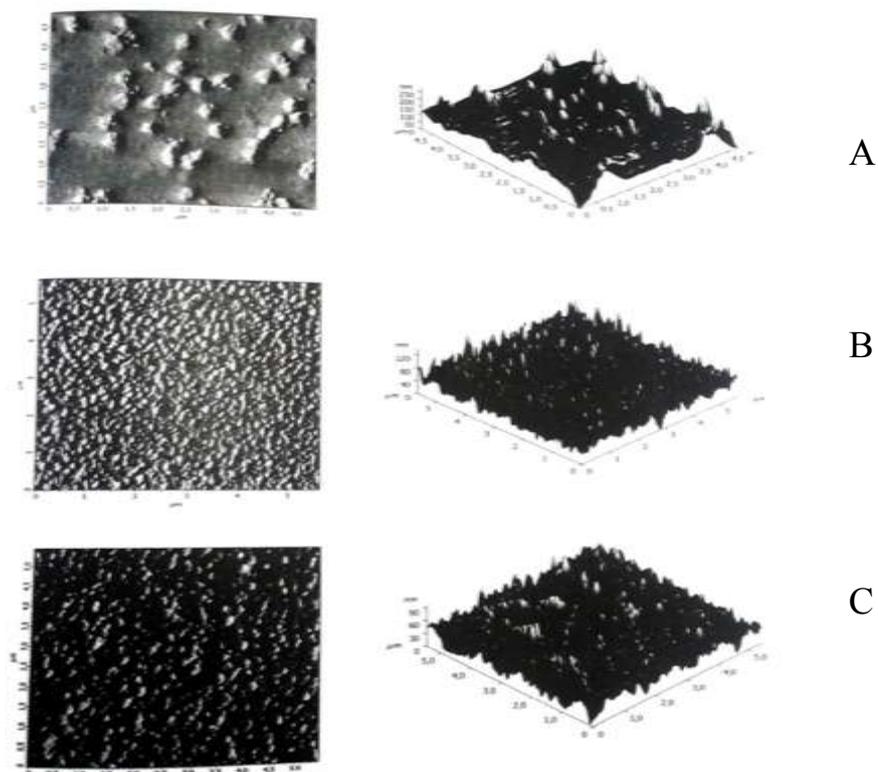


Рисунок 6 – АСМ – изображения (5*5 мкм) поверхности хитозановых пленок, содержащих наночастицы серебра. Пленки получены путем гелеобразования из растворов хитозана, содержащих ГА(А, С) и ТАСХ (В). Соотношение СР/NH₂ 0.056 (А,В) и 0.08 моль/моль (С) [96]

Влияние природы восстановителя на относительное содержание и размеры наночастиц серебра на пленках фиброина шелка рассмотрено в работах [98-100]. Показано, что химическая природа восстановителя не влияет на количество восстановленного серебра, но оказывает влияние на

размеры образующихся частиц. Так при использовании боргидрида натрия образуется частицы металла с минимальными размерами (таблица 11).

Таблица 11 – Влияние природы восстановителя на размеры наночастиц серебра

Восстановитель	Содержание Ag в пленке, %	Содержание частиц диаметром, нм				
		0-50	50-100	100-200	200-500	500-1000
Боргидрид Na	1.73	62	23	12	3	-
Метол	1.34	-	27	33	20	11
Без восстановителя	1.64	-	57	21	22	-

Наличие уже небольшого количества серебра в наноразмерном диапазоне частиц придает материалу антибактериальные свойства, которые сохраняются после 10 стирок [101].

В настоящее время материалы с покрытием из наночастиц серебра широко используют в реконструктивно-восстановительной хирургии для подавления микроорганизмов [102]. Это связано с тем, что на поверхности имплантатов быстро колонизируются бактерии и одноклеточные, которые, в конечном итоге, образуют так называемые биопленки, обеспечивающие микроорганизмам высокую устойчивость к действию антимикробных препаратов.

В работе [91] описано получение антимикробного имплантата на основе сетчатого полотна из мононитей поливинилиденфторида путем химического осаждения серебра на его поверхность при обработке сетчатого полотна модифицирующей ванной из водных растворов $AgNO_3$, глюкозы, гидроксидов натрия и аммиака.

Процесс получения серебросодержащего имплантата протекает стабильно. В этом случае содержание серебра на поверхности поливинилиденфторидных мононитей составляет 1,5 - 2%, а размеры частиц Ag^0 составляют 0.04-0.1 мкм.

Исследована возможность введения наночастиц серебра в полиэфирные и полипропиленовые нити [103]. В качестве биоактивных добавок авторы использовали различные препараты: сульфат серебра - Ag_2SO_4 с содержанием Ag-69% , alphasan (мелкодисперсная циркониевая керамика на фосфатной основе, обогащенная ионами серебра) и др.

Получение мононитей проводили методом вытягивания из расплава полимера на капиллярном вискозиметре.

Показано, что введение таких добавок в количестве 4% к массе полипропилена и полиэтилентерефталата обеспечивает получение мононитей с содержанием серебра на уровне 0.11%. Для определения содержания серебра использовали метод пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии.

Проверка по показателю антимикробной активности в отношении *E.Coli*, *Streptococcus intermedius*, *Candida albicans* в НИИЭМ им. Н.Ф.Гамалеи РАМН показала, что до и после многократных стирок (20 и более) под образцами, содержащими наносеребро, роста микрофлоры не обнаружено.

Таким образом, на основании анализа научно-технической литературы, посвященной получению и свойствам полимерных хемосорбционных волокон, в том числе и содержащих наночастицы серебра, показана высокая активность хемосорбционных волокнистых материалов в процессах сорбции ионов тяжелых металлов, а также бактериостатическая эффективность серебросодержащих материалов, что указывает на перспективность создания на их основе фильтрующих материалов для очистки промышленных сточных вод хозяйственно-питьевого и бытового водопользования.

2 Методическая часть

2.1 Объекты исследования

Хемосорбционное аминосодержащее поликапроамидное волокно.

Получено на основе привитого сополимера поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрила.

Хемосорбционное гидратцеллюлозное волокно, содержащее тиоамидные группы.

Получено на основе привитого сополимера гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила. Тиоамидные группы введены по реакции превращения нитрильных групп полиакрилонитрила при действии сульфида аммония.

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77, х.ч.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-77, х.ч.

Медь азотнокислая трехводная, ТУ 6-09-3757-82, ч.д.а.

Азотная кислота, ГОСТ 701–89, х.ч.

Пероксид водорода, ГОСТ Р 50632—93, х.ч.

Медь сернокислая пятиводная, ГОСТ 19347-99, х.ч.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-75, х.ч.

2.2 Методика проведения эксперимента

Синтез привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата

Навеску поликапроамидного волокна 0.6 г., содержащую 0.002% меди, погружали в реакционный раствор мономера и сульфида натрия при соответствующем модуле обработки. Затем добавляли расчетное количество пероксида водорода. Колбу с волокном и реакционным раствором присоединяли к обратному холодильнику и помещали в термостат с заданной температурой.

По окончании процесса прививочной полимеризации образец вынимали, промывали водой и сушили при температуре 70°C. Для удаления гомополимера с волокна образец подвергали экстракции этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение двух часов. Количество привитого полидиметиламиноэтилметакрилата определяли гравиметрически по разности массы до и после реакции, а также титриметрически по содержанию третичного азота в образце.

Количество привитого полимера ($P_{пр.н.}$) в % к массе волокна определяли по формуле

$$P_{пр.н.} = \frac{P_1 + P}{P} \cdot 100, \%$$

где P – навеска волокна, г;

P_1 – масса волокна после прививки, г.

Конверсию мономера рассчитывали по отношению общего количества образовавшегося полидиметиламиноэтилметакрилата к массе диметиламиноэтилметакрилата в реакционной среде

$$K = \frac{P_{пр.н.} + P_{гом.}}{P_{мон.}} \cdot 100, \%$$

где $P_{пр.н.}$ – масса привитого полимера, г; $P_{гом.}$ – масса гомополимера, г; $P_{мон.}$ – масса мономера, г.

Эффективность прививки определяется как отношение привитого полидиметиламиноэтилметакрилата к общему количеству заполимеризовавшегося мономера

$$\text{Эпр.} = \frac{P_{\text{пр.н.}} \cdot 100}{P_{\text{запол.}}}, \%$$

где $P_{\text{запол.}}$ – это масса заполимеризовавшегося мономера ($P_{\text{запол.}} = P_{\text{пр.н.}} + P_{\text{гом.}}$), г.

Проведение процесса восстановления ионов серебра до металлического состояния в фазе гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна

При проведении процесса в качестве восстановителя использовали 0.02 М водный раствор аскорбиновой кислоты с глюкозой при соотношении исходных компонентов 1:9 соответственно. Для приготовления 100 мл такого раствора в дистиллированной воде навеска аскорбиновой кислоты составляла 0.3520 г, а глюкозы - 3.1680 г. Волокно, содержащее ионы серебра, заливали приготовленным раствором при гидромодуле 100 мл/г и выдерживали при температуре 90°C в течение 120 минут на водяной бане. Полученный образец отжимали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С.

2.3 Методы исследования

Определение содержания аминного азота в хемосорбционном ПКА волокне

Навеску образца массой 0,1 г обрабатывали 25 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л. По истечении 24 часов отбирали пробу в количестве 10 мл, в которой избыток соляной кислоты оттитровывали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л в присутствии универсального индикатора. Параллельно проводили холостой опыт. Содержание аминного азота рассчитывали по формуле:

$$N_{ам} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot C \cdot 14}{10 \cdot p}, \%$$

где V_1 – количество щелочи, пошедшее на титрование холостого опыта, мл;
 V_2 – количество щелочи, пошедшее на титрование рабочего опыта, мл;
 k – отношение общего объема к объему аликвотной части;
 C – концентрация щелочи, моль/л;
 p – масса навески волокна, г;
 14 – молекулярная масса атома азота, Кд.

Определение статической обменной емкости аминосодержащего хемосорбционного ПКА волокна

Навеску хемосорбционного волокна массой 0,1г обрабатывали 25 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л. По истечении 24 часов отбирали пробу в количестве 10 мл, в которой избыток соляной кислоты оттитровывали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л в присутствии универсального индикатора. Параллельно проводили холостой опыт. Статическую обменную емкость по HCl рассчитывали по формуле:

$$COE_{HCl} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot C}{p}, \text{ ммоль/г,}$$

где V_1 – количество щелочи, пошедшее на титрование холостого опыта, мл;
 V_2 – количество щелочи, пошедшее на титрование рабочего опыта, мл;
 k – отношение общего объема к объему аликвотной части;
 C – концентрация щелочи, моль/л;
 p – масса навески волокна, г.

Определение содержания функционально-активных групп методом потенциометрического титрования

Содержание функционально-активных групп в исследуемых хемосорбционных волокон определяли, используя метод отдельных навесок. Серию навесок по 0,1 г волокнистого аминсодержащего хемосорбционного ПКА волокна заливали 30 мл раствора соляной кислоты, содержание которой изменяли от 0,5 до 6 ммоль/г волокна с интервалом 0,5 ммоль/г. Ионную силу раствора поддерживали постоянной (~1) прибавлением рассчитанного количества электролита (NaCl). Определение проводили при массовом соотношении хемосорбент: раствор, равном 300.

После установления равновесия (не менее 24 часа) определяли pH растворов на приборе «pH -673. M» (точность измерения pH-0.001) и строили кривую потенциометрического титрования в координатах pH – количество титранта. Скачок на кривой титрования соответствовал концентрации функционально-активных групп в сорбенте. Более точно положение скачка на кривой потенциометрического титрования определяли на дифференциальной кривой потенциометрического титрования, построенной в координатах Δ pH – количество рабочего раствора. По положению максимума на кривой титрования определяли точку эквивалентности.

Определение сорбции ионов меди методом ионометрии

Измерение концентрации ионов меди в растворе после сорбции проводили методом прямой потенциометрии на иономере «Эксперт-001» с использованием ионоселективного электрода.

Процесс сорбции проводили в статических условиях при комнатной температуре. Сорбционную емкость определяли по изменению концентрации ионов Cu^{2+} в растворе до и после проведения процесса сорбции.

Калибровку в единицах концентрации проводили по раствору $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, приготовленному путем последовательного десятикратного разбавления стандартных растворов с концентрацией 0,1 моль/л

дистиллированной водой с добавлением для регулирования общей ионной силы буферного раствора (NaNO_3 – 1 моль/л) в количестве, обеспечивающем соотношение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 на уровне 10:1. Стандартные растворы готовили растворением 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, взвешенных с погрешностью 0,02г, в 1000 мл дистиллированной воды.

Калибровку проводили последовательным измерением потенциалов относительно хлорсеребряного электрода сравнения, снабженного электролитическим ключом, заполненным насыщенным раствором KCl (в порядке возрастания концентраций стандартных растворов).

Результаты калибровки в виде графика зависимости потенциала от отрицательного десятичного логарифма концентраций ионов металла в стандартных растворах производятся автоматически по программному обеспечению иономера.

Перед измерениями в анализируемом растворе электрод промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой. В анализируемый раствор добавляли буферный раствор в том же соотношении, что и в стандартные растворы при калибровке. Вследствие низких концентраций $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при сорбции ионов меди хемосорбционным волокном ионная сила раствора практически не изменялась. Измерение потенциала и концентрации раствора ионов металла определялось по программному обеспечению иономера.

Степень извлечения ионов металлов (R) из раствора рассчитывали по следующей формуле:

$$R = \frac{(C_n - C_k)}{C_n} \cdot 100, \%,$$

где C_n - начальная концентрации ионов металла в растворе, мг/л;

C_k – конечная концентрация ионов металла в растворе после сорбции, мг/л.

Сорбционную емкость хемосорбционного волокна (CE) по ионам металла определяли по формуле:

$$CE = \frac{(C_n - C_k) \cdot V_p}{1000 \cdot p}, \text{ ммоль/г,}$$

где V_p – объем раствора, использованный в процессе сорбции, мл;

p – навеска волокна, г;

Расчет коэффициентов распределения проводили по формуле:

$$K_d = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{p}, \text{ мл/г,}$$

где R – степень извлечения ионов металлов, %;

V_p – объем раствора, использованный в процессе сорбции, мл;

p – навеска волокна, г.

Методика определения сорбции серебра

Навеску хемосорбционного волокна (0,1 г) заливали 10 мл 0,5 М раствора азотной кислоты, содержащего азотнокислое серебро (6,77г AgNO_3 в 1 л 0,5 М раствора азотной кислоты) и оставляли в темном месте до установления равновесия на 24 часа. Затем к 5 мл раствора добавляли 1 мл железоаммонийных квасцов (40 г/л) и титровали при постоянном перемешивании из микробюретки 0,1 М раствором KCNS до появления желтой окраски.

Расчет количества сорбированных ионов серебра проводили по формуле:

$$CE_{\text{Ag}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot 10,8}{p}, \text{ мг/г,}$$

где V_1 - количество раствора KCNS , пошедшее на титрование холостой пробы, мл;

V_2 - количество раствора KCNS , пошедшее на титрование рабочей пробы, мл;

k - отношение общего объема раствора к объему аликвотной части;

p - масса волокна, г.

Электронная микроскопия

Микрофотографии поверхности волокон получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM 5300LV фирмы JEON в институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН.

Исследование макроструктуры поверхности полимерных волокон методом атомно-силовой микроскопии

Для данного исследования в работе использовали атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ на базе платформы «ИНТЕГРА–Прима». Определение проводили с помощью контактного метода в лабораториях центра коллективного пользования МГУДТ.

В контактном методе использовали зондовый датчик CSG01 со следующими характеристиками: размер – 3.4x1.6x0.3mm, радиус кончика иглы 10 нм, покрытый нитридом титана и с жесткостью 0,03 Н/м. Амплитудные характеристики, параметры обратной связи и значения DFL выставлялись индивидуально для каждого образца.

Метод основан на взаимодействии макроскопической гибкой консоли (кантилевера), содержащей острую иглу известной жесткости, с поверхностью волокна. Под действием атомных и межатомных сил кантилевер может изгибаться на величину, которую можно измерить с помощью обычных средств. По мере приближения иглы к поверхности ее атомы все сильнее притягиваются к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать, пока игла и поверхность не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения.

В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и соответственно изгиб кантилевера. Отраженный лазерный луч

детектируется позиционно-чувствительным (четырёхсекционным) фотоприемником, выходной сигнал с которого подается на компьютер для выработки данных, отражающих рельеф поверхности образца с атомарным разрешением. Позиционно-чувствительный фотодетектор позволяет измерять не только продольные, но также и торсионные изгибы кантилевера. Кантилевер может изгибаться не только под действием непосредственно контактных сил, но также под действием сил, действующих на расстоянии – относительно короткодействующих Ван-дер-Ваальсовых и более далекодействующих электрических и магнитных сил. Так же колебания могут происходить в непосредственном контакте иглы с поверхностью образца без касания поверхности образца в процессе колебаний и с частичным касанием поверхности (с прерывистым контактом) [104, 105].

***Термогравиметрический и дифференциально-сканирующий анализ
материала покрытия и его компонентов***

Термогравиметрический и ДСК анализ хемосорбционных волокон проводили на приборе STA 449F3 Jupiter фирмы NETZSCH в институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН.

ТГА измерения регистрируют изменения в массе образца в процессе нагрева. Синхронно с ТГА проводятся измерения ДСК. Метод ДСК заключается в измерении разности температур между образцом и эталоном при нагреве с постоянной скоростью. Результирующий сигнал пропорционален массе и теплоемкости (термодинамический потенциал), а также энергии, связанной с любым фазовым изменением (теплота фазового перехода). Этот сигнал преобразуется в реальные физические величины с использованием стандартных образцов, имеющих четко определенные теплоты плавления, или стандартных образцов с хорошо известными и воспроизводимыми значениями теплоемкости.

Исследования проводили в потоке аргона и в потоке воздуха при скорости потока 30 мл/мин в линейном режиме нагрева со скоростью 10 град/мин в корундовых тиглях с крышками с отверстием.

Методика снятия инфракрасных спектров

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iS5 с приставкой iD5 (производитель: «Thermo Fisher Scientific», США) в МООУ РСЦ «Опытное». Термин ИК-Фурье обозначает ИК спектроскопию с использованием преобразователя Фурье.

Определение антибактериальных свойств гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна, содержащего ионы серебра

Исследования проводили в микробиологической лаборатории ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии». Контрольный анализ проводили в филиале ФГУЗ Центра гигиены и эпидемиологии в СВАО г. Москвы.

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 с требованиями ГОСТ Р 51871-2002 "Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения" для нецентрализованного водоснабжения и подземных источников. Согласно ГОСТ необходимые аликвоты культуры *E.coli* вносили в бутылки емкостью на 500 мл, содержащие 300 мл стерильной дистиллированной воды. Затем в приготовленные растворы объемом 300 мл помещали по 0.25 г тест-образца и контрольного образца (тиоамидсодержащее волокно до сорбции ионов серебра). Инкубирование проводили при комнатной температуре на шейкере в течение различного времени. После чего отбирали пробы по 10 мл и анализировали методом мембранной фильтрации (по МУК 4.2.1018-01 "Санитарно-

микробиологический анализ питьевой воды", среда Хромокульт), получая значения количества бактерий *E.coli* в растворах.

Оценка воспроизводимости результатов и ошибки эксперимента [106].

Оценку воспроизводимости результатов эксперимента, проводили по значениям сорбционной емкости по ионам серебра хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна (условия сорбции: концентрация исходного раствора 40 ммоль/л, гидромодуль 100 мл/г). Использовали три серии опытов с тремя параллельными для каждого. По полученным результатам рассчитывали среднее арифметическое y_j , оценивали дисперсию S_j^2 и стандартное отклонение S_j по формулам:

$$y_i = \frac{\sum_{i=1}^n y_{ij}}{n} ; \quad S_j^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ij} - y_j)^2}{n-1} \right] ; \quad S_j = \sqrt{\sum_{i=1}^m S_j^2} ,$$

где n - число параллельных измерений в каждой серии измерений;

y_{ij} - i -ое измерение в j -ой серии измерений.

При равном числе измерений в каждой серии опытов проверяли однородность дисперсий по критерию Кохрена, для чего рассчитывали значение критерия Кохрена по формуле:

$G = S_{j \max}^2 / \sum_{i=1}^m S_j^2$, где m – число серий опытов; $S_{j \max}^2$ – максимальная оценка дисперсии.

Расчетное значение сравнивали с табличным. Дисперсия считается однородной, а результаты воспроизводимыми в том случае, если величина G не превышает критическую.

Поскольку полученное расчетное значение критерия Кохрена (0,42) (таблица 12) оказалось меньше табличного (0,85), это позволяет с 95% доверительной вероятностью считать, что опыты в принятых условиях воспроизводимы, дисперсия однородна, а средневзвешенная оценка стандартного отклонения S_y из уравнения $S_y = \sqrt{\sum_{j=1}^m S_j^2 / m}$ равна 0,0095.

Таблица 12 – Данные расчета дисперсии воспроизводимости и доверительного интервала

№ серии опытов	Результаты параллельных опытов			y_j	S_j^2	G	S_j	S_y	δ_y
	1	2	3						
1	2.70	2.90	2.72	2.77	0,01215	0,42	0,17	0,0095	0,0073
2	2,79	2,86	2,83	2.83	0,00125				
3	2,77	2,83	2,8	2.80	0,00090				

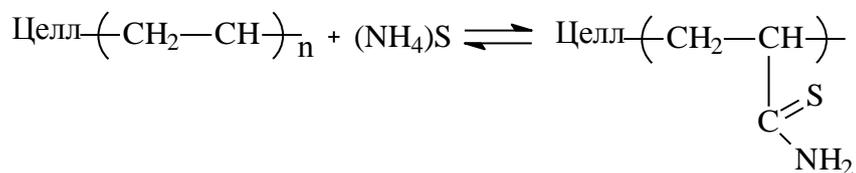
Величину δ_y , определяющую границы доверительного интервала ($y_j - \delta$) и ($y_j + \delta$), рассчитывали по формуле $\delta_y = \frac{t \cdot S_y}{\sqrt{n \cdot m}}$, где t - критерий Стьюдента при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $f = m \cdot (n-1)$ равняется 2,31. Рассчитанный доверительный интервал равен $\bar{Y}_j \pm \delta_y = 2,8 \pm 0,0073$.

3 Экспериментальная часть

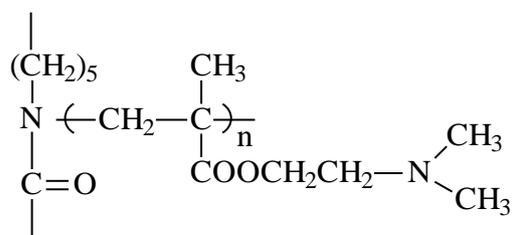
3.1 Общая характеристика хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров, используемых в работе [107, 108]

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 наноматериалов МГТУ им. А.Н. Косыгина.

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 по реакции



Получение хемосорбционного поликапроамидного волокна основано на прививочной полимеризации ионогенного мономера – диметиламиноэтилметакрилата к ПКА волокну в присутствии ОВС, содержащей комплексное соединение меди и H_2O_2 при фиксации одного компонента системы (соединения меди) на волокне. Такой прием создает благоприятные условия для образования макрорадикалов на полимере и тем самым способствует повышению эффективности реакции инициирования прививочной полимеризации ДМАЭМА. Прививка полидиметиламиноэтилметакрилата к ПКА волокну обеспечивает введение в волокно химически-активных третичных аминогрупп. В общем виде хемосорбционное волокно имеет следующее строение



В таблице 13 приведены основные характеристики и строение функционально-активных групп хемосорбционных волокон.

Таблица 13 - Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров

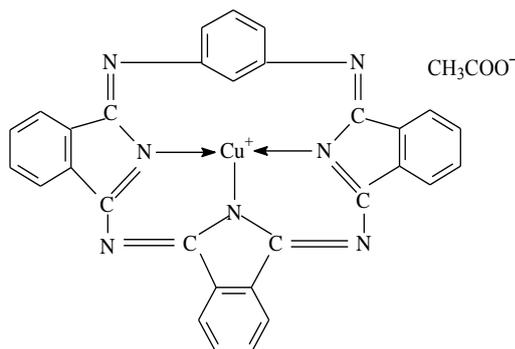
Волокно - матрица	Привитой полимер	Модифицирующий реагент	Строение химически активных групп	СОЕ, ммоль/г
Поликапроамидное	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})_n\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{---N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	ДМАЭМА	$ \text{---N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2.8-3,0
Гидратцеллюлозное	$ \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} $	Акрилонитрил (NH ₄) ₂ S	$ \begin{array}{l} \text{---C} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{NH} \end{array} \\ \text{---C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array} $	2.7-2,8

Из хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров, используемых в работе в качестве объектов исследования, дополнительная технологическая проработка была осуществлена для хемосорбционного поликапроамидного волокна с целью интенсификации и повышения эффективности процесса модификации волокна на стадии синтеза привитого сополимера.

Уточнение условий процесса получения привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата проводили с использованием лабораторного оборудования с учетом проведения процесса при низких модулях реакционного раствора, который реализуется в модельных реакторах, представляющих собой герметичные аппараты с принудительной циркуляцией реакционного раствора через слой волокна, плотно набитого в перфорированный цилиндр аппарата.

Основными факторами, влияющими на количество привитого полимера, конверсию, эффективность и скорость прививочной полимеризации, в данных условиях является состав иницирующей системы, концентрация мономера и продолжительность реакции.

Для иницирования прививочной полимеризации ранее использовали бинарную ОВС ИБМ·Cu-H₂O₂, где ИБМ·Cu – комплексное соединение меди с триизоиндолбензолмакроциклом (стабилин) следующего строения



ИБМ·Cu вводили на стадии формирования волокна в производстве поликапроамидных технических нитей, используя его в качестве термостабилизатора полимера, в количестве, обеспечивающим содержание стабилизатора в волокне в количестве 0.02 %, а меди соответственно 0.002%.

Для решения поставленных задач было признано целесообразным использовать трехкомпонентную ОВС за счет дополнительного введения восстановителя, обеспечивающего быстрый перевод металла в активную низшую степень окисления. Нами, в качестве дополнительного восстановителя был использован сульфид натрия, обладающий способностью достаточно быстро восстанавливать ионы окисных металлов и являющийся более доступным и устойчивым соединением по сравнению с такими восстановителями, как гидрохинон и аскорбиновая кислота. Полученные данные суммированы в таблице 14.

Кинетические исследования прививочной полимеризации ДМАЭМА к ПКА волокну с использованием системы ИБМ·Cu-H₂O₂-Na₂S показали, что начальная скорость процесса по сравнению с бинарной ОВС возрастает

примерно в три раза. При этом существенно повышается как эффективность прививочной полимеризации, так и конверсия мономера. Одновременное увеличение конверсии мономера и эффективности прививки в присутствии Na_2S , надо полагать, обусловлено повышением эффективности реакции инициирования за счет возникновения в полимеризационной системе обратимого цикла превращения металла переменной валентности. По аналогии с ОВС $\text{Fe}^{+3}\text{-ROOH-Na}_2\text{S}$ [109] возможный механизм действия Na_2S в рассматриваемой нами иницирующей системе состоит в быстром восстановлении ионов Cu^{2+} в Cu^+ .

Таблица 14 - Зависимость основных характеристик прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата к ПКА волокну от введения в ОВС дополнительного восстановителя

Дополнительный восстановитель	Концентрация восстановителя, моль/л·10 ³	Концентрация H_2O_2 , моль/л·10 ³	Скорость прививочной полимеризации, моль/(л·с)	Конверсия мономера, %	Эффективность прививки, %
В отсутствие восстановителя	-	19.9	$6 \cdot 10^{-5}$	42	40
Na_2S	3.96	19.9	$2 \cdot 10^{-4}$	55	70

Условия процесса. ИБМ- Cu – 0.02 % в массе ПКА; концентрация ДМАЭМА 0.33 моль/л; продолжительность 30 минут; температура 70°C

По выявленным кинетическим параметрам прививочной полимеризации ОВС ИБМ· $\text{Cu-H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}$ может быть рекомендована для использования при разработке технологического процесса модификации поликапроамидного волокна, направленного на получение хемосорбционных волокон.

Повышение эффективности процесса прививочной полимеризации за счет увеличения концентрации мономера в реакционном растворе было реализовано при снижении модуля обработки в условиях сохранения абсолютного содержания мономера. Принцип низко модульной обработки волокна реакционным раствором заложен в конструкции аппаратов, используемых для модифицирования волокон методом прививочной

полимеризации. В условиях работы модельного реактора модуль обработки волокна реакционным раствором можно изменять от 6 до 8.

Результаты исследования при низких модулях обработки волокна реакционным раствором приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Влияние модуля обработки на выходные параметры прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата к ПКА волокну

Модуль обработки	Концентрация ДМАЭМА, %	Выход привитого ПДМАЭМА, %	Конверсия, %	Эффективность прививки, %
100	1.5	40	50	70
25	4	45	65	78
8	12	60	75	85

Условия процесса. Температура 78°; продолжительность 60 мин.

Как видно, снижение модуля обработки, что имеет место при переходе от лабораторного синтеза к условиям, моделирующим аппарат модификации, приводит к повышению эффективности прививочной полимеризации и, как следствие, способа получения хемосорбционного ПКА волокна. Существенно возрастают основные показатели прививочной полимеризации, в том числе выход привитого полимера. Одновременно с этим будет снижаться удельный расход мономера.

Уточненные условия проведения прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата позволяют получать хемосорбционные ПКА волокна с содержанием третичных аминогрупп в количестве 3.7-4.2 %, что соответствует СОЕ 2.7-3.0 ммоль/г.

Для определения кислотно-основных свойств функционально-активных групп хемосорбционного поликапроамидного волокна, содержащего привитой полидиметиламиноэтилметакрилат, использовали потенциометрическое титрование на приборе «рН-673. М» (точность измерения рН-0.001). В качестве индикатора применяли стеклянный электрод марки ЭСЛ-6307, а в качестве электрода сравнения –

хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М, заполненный насыщенным раствором КСl в воде.

Полученная кривая потенциометрического титрования хемосорбционного поликапроамидного волокна (рисунок 7, кривая 1) имеет большой скачок титрования и четкие перегибы вблизи точки эквивалентности. Перегиб на кривой характеризует суммарное содержание функционально-активных групп и соответствует их нейтрализации рабочим раствором. Более точно положение скачка регистрируется на дифференциальной кривой потенциометрического титрования (рисунок 7, кривая 2), максимум на которой соответствует точке эквивалентности. Согласно полученным данным, статическая обменная емкость по HCl данного образца хемосорбционного волокна составляет 3.0 ммоль/г, что хорошо согласуется с содержанием третичного азота в полимере, который выступает в качестве функционально-активных групп, и свидетельствует о высокой доступности ионогенных групп полимера в сорбционном процессе.

Для определения константы кислотно-основной диссоциации функционально-активных групп данного волокна использовали данные потенциометрического титрования, представленные в виде зависимости $pH=f(\lg(\alpha/(1-\alpha)))$ (рисунок 8), где α – расчетное значение степени нейтрализации рабочим раствором каждой точки титрования, pH – экспериментальные значения равновесного раствора. Расчет значения кажущейся константы диссоциации (pK_a) проводили для $\alpha=0.5$ по уравнению Гендерсона-Гессельбаха:

$$pK_a = pH - m \lg(\alpha/(1-\alpha)), \quad (1)$$

где m – определяется как тангенс угла наклона прямой $pH=f(\alpha/(1-\alpha))$ и характеризует силу электростатического взаимодействия функционально-активных групп в полимере.

При подставлении в уравнение (1) значения $\alpha=0.5$, выражение $m \lg(\alpha/(1-\alpha))$ равно нулю, отсюда pK_a будет равно величине pH в точке пересечения прямой с осью ординат на рисунке 8 и в таблице 16.

Таблица 16 – Константы диссоциации волокнистых комплексов на основе ПКА волокна

Ионогенный модификатор	Функционально-активные группы	pKa	Литературный источник
полидиметиламиноэтилметакрилат	-N<	7.2	данные автора
моноэтаноламин	>NH	7.1	110
гидразингидрат	>NH-NH ₂	7.6	111
гексаметилендиамин	>NH, -NH ₂	7.2	111

Найденное значение кажущейся константы диссоциации для полученного комплекса оказалось равным 7.2, что близко к соответствующим значениям для слабоосновных анионитов волокнистой структуры (таблица 16).

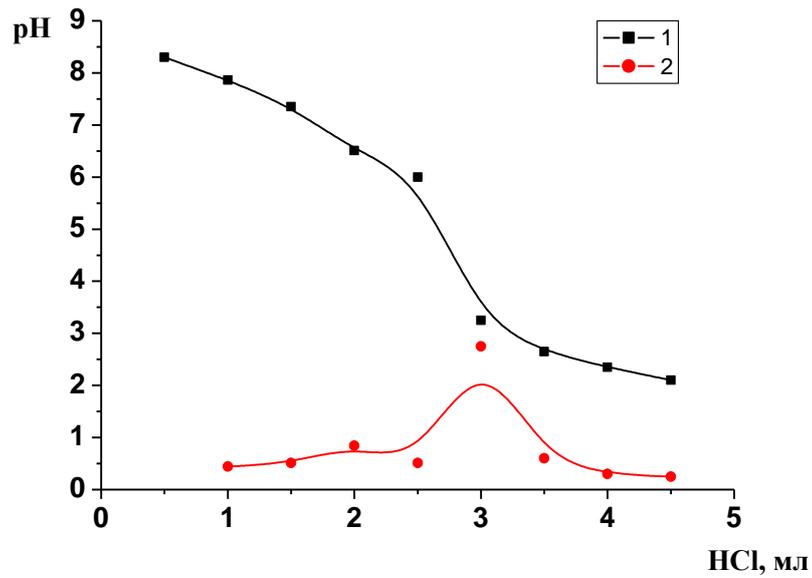


Рисунок 7 – Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования хемосорбционного поликапроамидного волокна, содержащего привитой полидиметиламиноэтилметакрилат

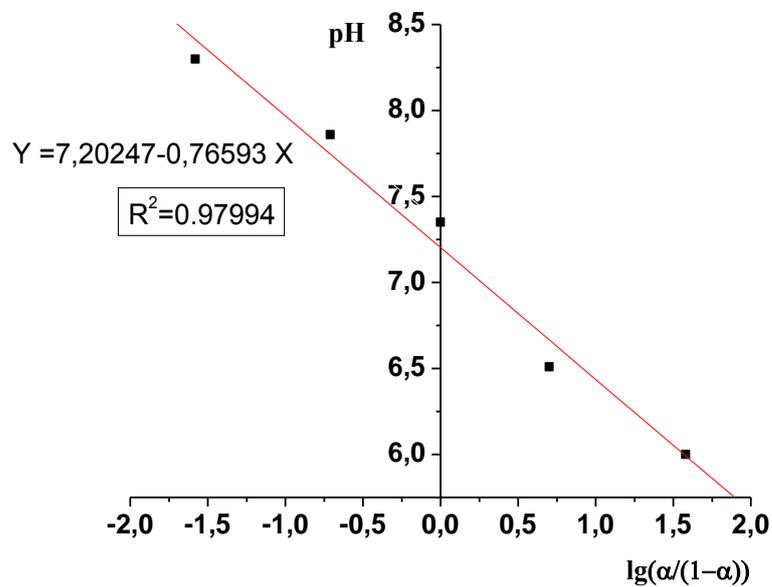


Рисунок 8 – Графическое отображение зависимости Гендерсона-Гассельбаха при потенциометрическом титровании хемосорбционного поликапроамидного волокна, содержащего привитой полидиметиламиноэтилметакрилат

3.2 Исследование сорбции ионов меди хемосорбционным аминосодержащим поликапроамидным волокном [112-114]

Исследования закономерностей сорбции ионов меди хемосорбционным волокном на основе привитого сополимера поликапроамида полидиметиламиноэтилметакрилата, 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. Сорбцию проводили в статических условиях методом ионометрии (иономер “Эксперт-001”) из модельных растворов меди различной концентрации, которые получали разбавлением раствора начальной концентрации 10 ммоль/л.

В работе изучено влияние концентрации ионов металла-комплексообразователя, продолжительности процесса на емкостные и кинетические параметры сорбционного процесса.

Полученные экспериментальные данные суммированы в таблице 17 и приведены на рисунке 9. Процесс сорбции ионов меди хемосорбционным аминосодержащим поликапроамидным волокном характеризуется 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. Унач возрастает на порядок (таблица 17, рисунок 9 б). Достаточно высокие начальные скорости сорбционного процесса обеспечивают за первые 5 минут поглощение ионов меди на уровне 50-65%, а за 60 минут 87-100% от равновесных значений, что является следствием не только высокой активности лигандных групп сорбента, но и высокоразвитой удельной поверхности волокнистого сорбента. Высокие кинетические показатели сорбционного процесса с использованием данного волокнистого хемосорбента позволяют прогнозировать создание высокоскоростного режима сорбционного процесса.

Сорбция ионов меди хемосорбционным аминоксодержащим поликапроамидным волокном из разбавленных растворов (1-3 ммоль/л) характеризуется высокой степенью извлечения на уровне 99-99.5%, что обеспечивает очистку растворов до значений ПДК (1 мг/л, СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода и водоснабжение населенных мест"). С увеличением концентрации ионов меди в растворе степень извлечения снижается (рисунок 10), что связано с увеличением соотношения Cu^{2+}/\bar{L} (от 0.71 до 7.14), где \bar{L} – количество лигандных групп в хемосорбционном волокне.

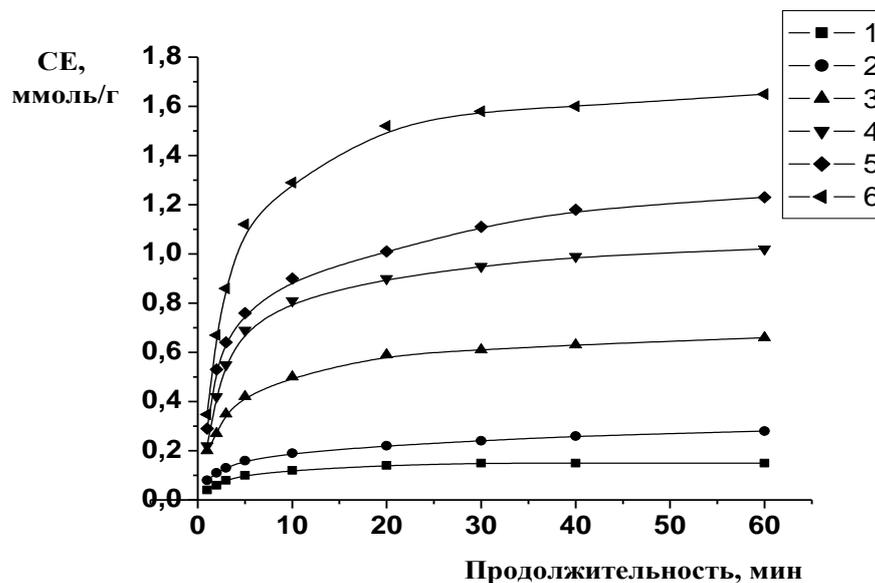
Значения коэффициентов распределения, рассчитанные исходя из соотношения равновесных концентраций ионов меди в фазе волокна и в растворе при сорбции из разбавленных растворов, находятся на уровне $3 \cdot 10^4$ мл/г, что значительно превышает соответствующие значения (139 мл/г) низкоосновных гранульных анионитов [61].

Таблица 17 – Сорбционные свойства волокнистого хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна при извлечении ионов меди

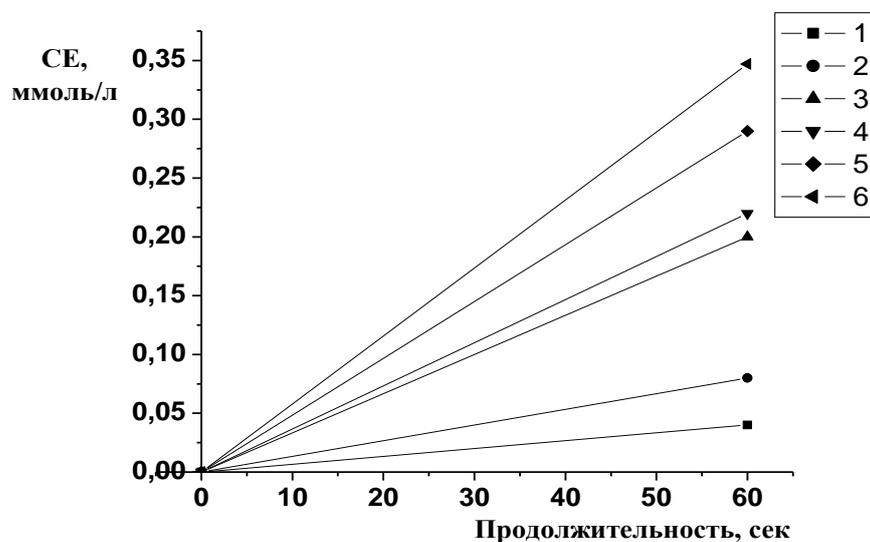
$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	СЕ, ммоль/г	СЕ/СОЕ	R*, %	K _d , мл/г	V _H ·10 ⁵ , моль/(л·с)
1	0.15	0.06	99.3	28231	0.3
2	0.30	0.12	99.3	28315	0.6
4	0.71	0.3	99.5	39641	1.6
6	1.17	0.5	98.5	13146	1.8
8	1.41	0.6	98	9800	2.4
10	1.75	0.7	87	1347	2.9

R* - степень извлечения в условиях равновесия; K_d - коэффициент распределения *Условия процесса*. Температура 20°C; гидромодуль 200 мл/г; время сорбции 1440 минут; степень сорбции равна 1.

Гетерогенность процесса сорбции ионов меди волокнистым хемосорбентом (твердый сорбент и водный раствор, содержащий ионы меди) определяет диффузионно-кинетический характер реакции комплексообразования в фазе полимера. При этом, как показано в работе [115], процесс сорбции ионов тяжелых металлов волокнистыми хемосорбентами в основном контролируется внутренней диффузией.



а)



б)

Рисунок 9 - Кинетические кривые (а) и начальные участки кинетических кривых (б) сорбции ионов меди хемосорбционным аминоксодержащим поликапроамидным волокном из растворов различной концентрации

Условия процесса. $[Cu^{2+}]$, моль/л – 1(1), 2(2), 4(3), 6(4), 8(5), 10(6); гидромодуль 200 мл/г

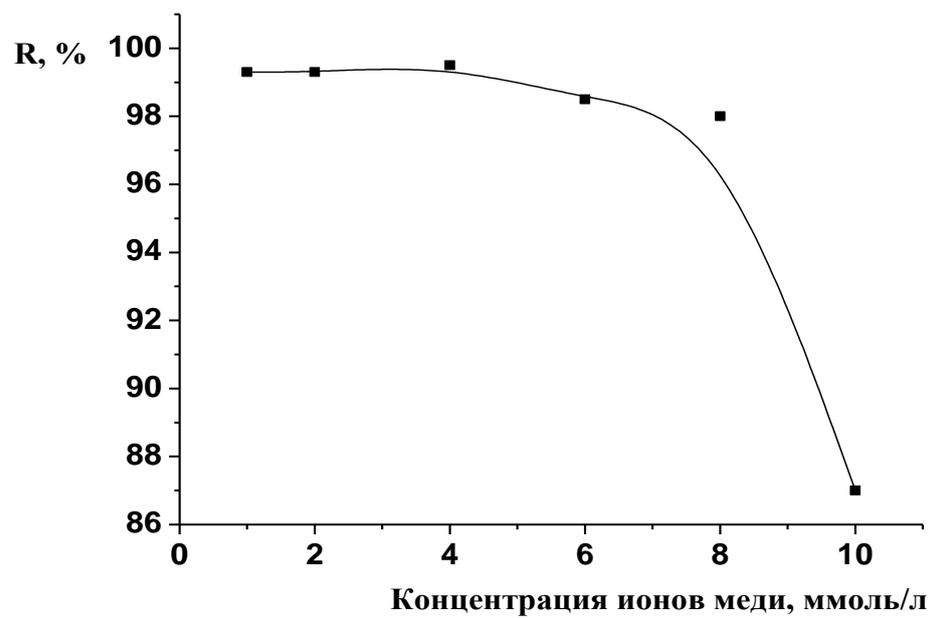


Рисунок 10 - Зависимость степени извлечения ионов меди хемосорбционным аминсодержащим поликапроамидным волокном от концентрации раствора

Условия процесса. Температура 20° С; гидромодуль 200мл/г

Для расчета коэффициента внутренней диффузии (D) использовали уравнение:

$D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}, \text{ м}^2/\text{с}$, где r – радиус хемосорбционного волокна, м ($r_{\text{ПКА}}=12.4 \cdot 10^{-6}$ м); B – тангенс угла наклона прямой зависимости $V_{\tau}=f(\tau)$, где $V_{\tau}=(F/1.08)^2$; F – степень сорбции иона металла, равная CE_{τ}/CE_{∞} .

Значение кинетических коэффициентов B для хемосорбционного волокна определяли из линейных зависимостей гомохромности Фурье (V_{τ}) от времени сорбции ($V_{\tau} - f(\tau)$) (рисунок 11). Полученные коэффициенты корреляции (R^2), величина которых близка к 1 (таблица 18), так же свидетельствуют о лимитирующем вкладе внутренней диффузии в процесс сорбции ионов меди.

Время полусорбции $\tau^{1/2}$, опосредовано характеризующее скорость процесса сорбции, рассчитано по уравнению

$$\tau^{1/2} = \frac{0.03 \cdot r^2}{D \cdot 60}, \text{ мин.}$$

Таблица 18 - Основные параметры зависимости $V_{\tau} = f(\tau)$ процесса сорбции ионов Cu^{2+} хемосорбционным аминоксодержащим поликапроамидным волокном

$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	Уравнения прямых $V_{\tau}=f(\tau)$	$B \cdot 10^3$	R^2
1	$Y=0.00135X-0.02375$	1.35	0.99321
2	$Y=0.00114X-0.01375$	1.14	0.98293
4	$Y=0.00109X-0.00650$	1.09	0.97716
6	$Y=0.00113X-0.03190$	1.13	0.97479
8	$Y=0.00124X-0.03313$	1.24	0.98529
10	$Y=0.00129X-0.03713$	1.29	0.97578

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии ионов Cu^{2+} хемосорбционным волокном, содержащим привитой полидиметиламиноэтилметакрилат (таблица 19), хорошо коррелируют с соответствующими данными, приведенными в работе [57], при сорбции Cu^{2+} волокнистым комплекситом на основе привитого сополимера

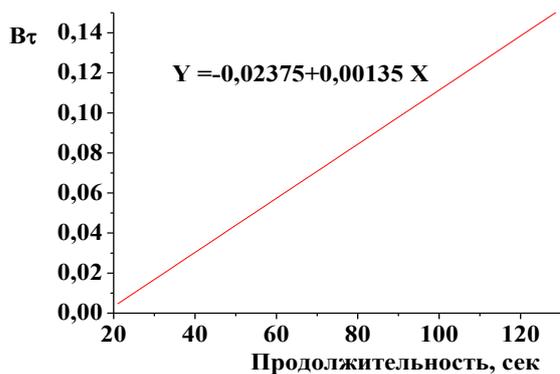
поликапроамида и полиглицидилметакрилата, модифицированного моноэтаноламином.

Таблица 19 - Кинетические параметры процесса сорбции ионов Cu^{2+} хемосорбционным аминосодержащим поликапроамидным волокном

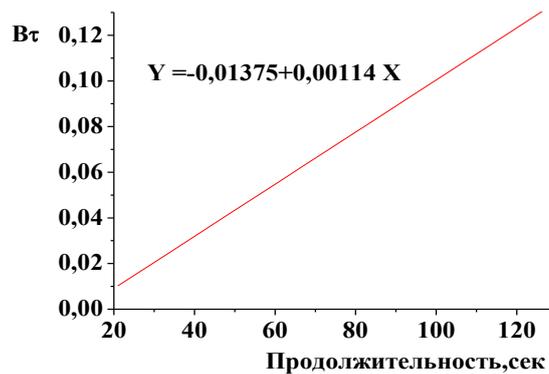
$[\text{Cu}^{2+}]$, моль/л	$V_H \cdot 10^5$, моль/(л·с)	СЕ, ммоль/г	$D \cdot 10^{14}$, м ² /с	$\tau_{1/2}$, мин
1	0.3	0.15	2.11	3.64
2	0.6	0.30	1.78	4.32
4	1.6	0.71	1.70	4.52
6	1.8	1.17	1.76	4.37
8	2.4	1.41	1.93	3.98
10	2.9	1.75	2.01	3.82

Для оценки сродства исследуемого сорбента к ионам меди построены изотермы сорбции методом переменных концентраций. Для этого использовали равновесные концентрации, представляющие собой остаточное содержание ионов металла в растворе после насыщения сорбционного материала.

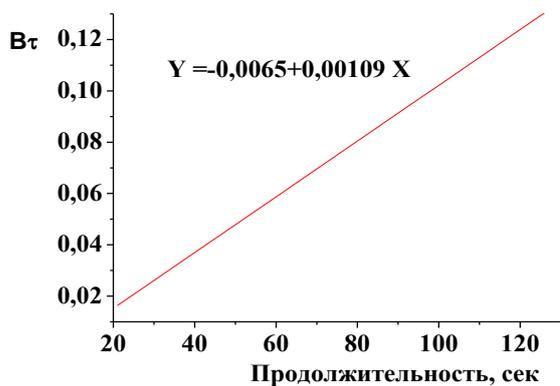
Изотерма сорбции ионов меди аминосодержащим хемосорбционным поликапроамидным волокном в координатах $CE=f(C_p)$ (рисунок 12) имеет вид выпуклой кривой, имеющей начальный участок, близкий к линейному (участок Генри), на котором величина сорбции практически пропорциональна концентрации иона металла в растворе, то есть при малых концентрациях ($C_p < 0.01$ ммоль/л или $C_H < 3$ ммоль/л) в растворе происходит практически количественная сорбция. 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. Благодаря этому происходит и повышение сорбционной емкости сорбента.



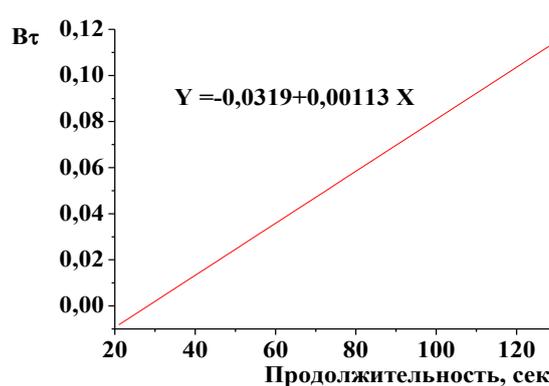
а)



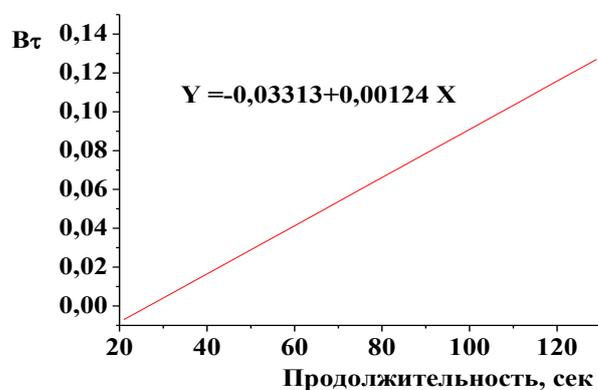
б)



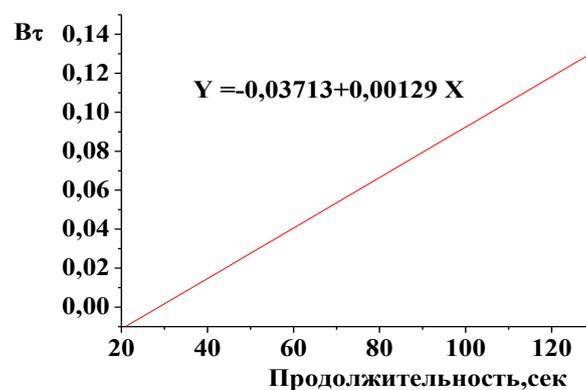
в)



г)



д)



е)

Рисунок 11 – Зависимость параметра $V\tau$ от продолжительности сорбции ионов меди хемосорбционным аминосодержащим поликапроамидным волоконном

Условия процесса. $[Cu^{2+}]$, ммоль/л – 1(а), 2(б), 4(в), 6(г), 8(д), 10(е);
гидро модуль 200 мл/г

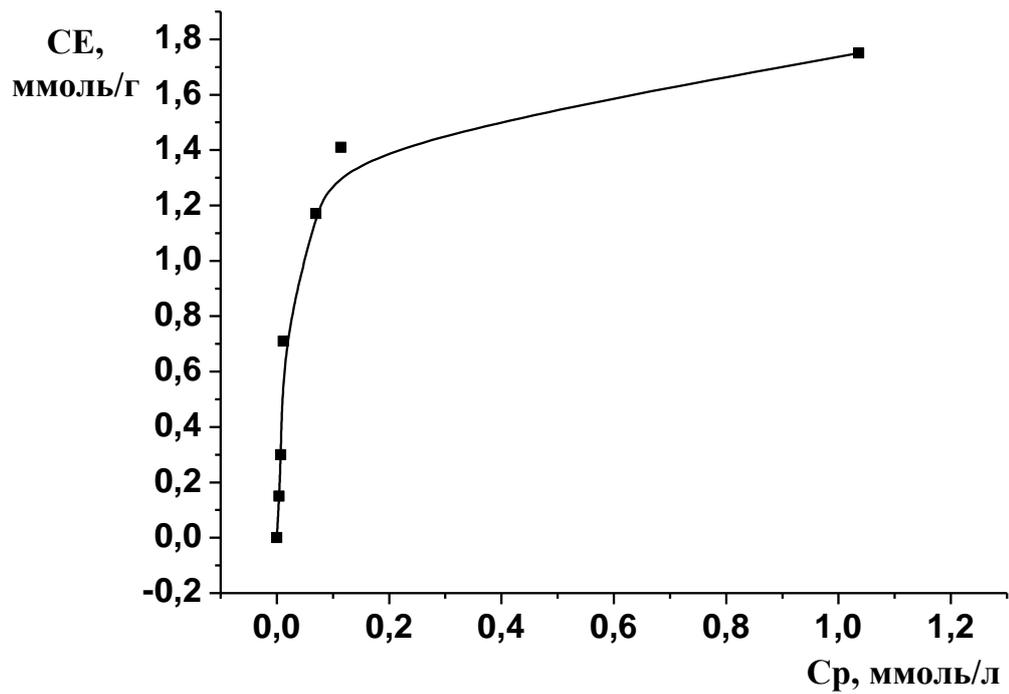


Рисунок 12 - Изотерма сорбции ионов меди хемосорбционным аминоксодержащим полиакроамидным волокном

Условия процесса. Температура 20° С, гидромодуль 200 мл/г

Для количественного описания равновесного процесса сорбции ионов меди нами были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха (2) и выведенное на основе молекулярно-кинетической теории уравнение Ленгмюра (3), представляющие собой соотношение между количеством вещества, сорбированного единицей массы сорбента, и равновесной концентрацией раствора, имеют следующий вид

$$CE = \alpha \cdot C_p^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$CE = k \frac{bC_p}{1+bC_p} \quad (3)$$

где α, n, k, b - величины постоянные для данной изотермы; C_p – равновесная концентрация раствора, мг/л; CE – количество вещества, сорбированное единицей массы сорбента, мг/г.

Как видно из данных рисунка 13, изотерма линейризуется только в обратных координатах уравнения Ленгмюра и не описывается в координатах уравнения Фрейндлиха, на что указывают и величины достоверности R^2 (таблица 20). Полученные в результате анализа зависимости $1/CE=f(1/C_p)$, представленной на рисунке 13 б, эмперические константы k и b для исследуемой изотермы приведены в таблице 20. Возможность использования для описания процесса сорбции ионов меди уравнения Ленгмюра свидетельствует, что все активные центры хемосорбционного волокнистого материала обладают равной энергией и энтальпией сорбции, в результате чего на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой.

Таблица 20 - Модели и константы изотерм сорбции

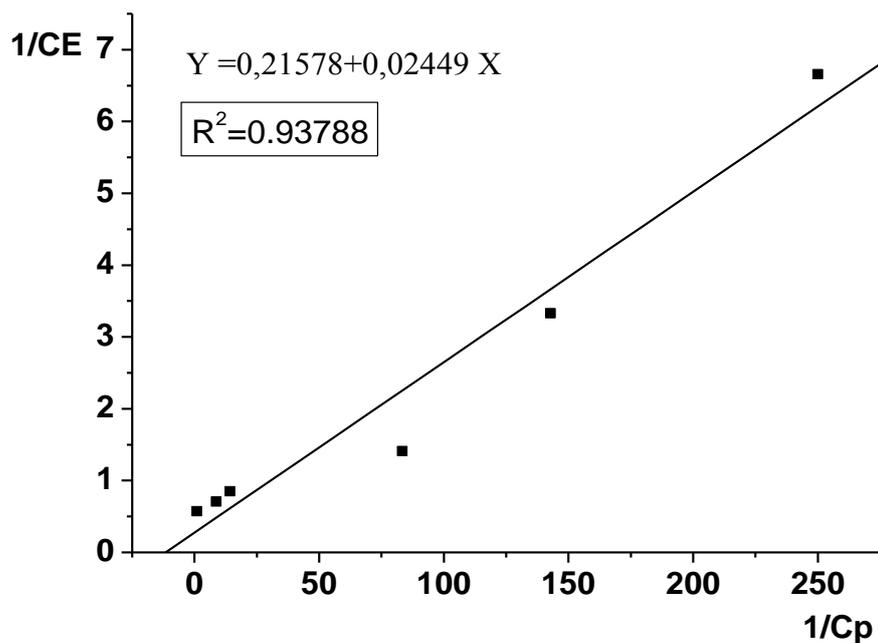
Модель	Уравнения	Параметры	Величина достоверности
Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{C_p} + \frac{1}{k}$	k=4.63 b=8.81	R ² =0.93788
Фрейндлиха	$lgCE = lg\alpha + \frac{1}{n} lgC_p$		R ² =0.799515

Для получения аналитического уравнения, позволяющего прогнозировать сорбционную способность волокнистого комплексита в процессе сорбции ионов меди из водных сред различной концентрации, была построена зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации (C_н) в обратных координатах 1/CE=f(1/C_н) (рисунок 14). На основании полученной с высокой достоверностью прямолинейной зависимости рассчитаны значения констант k и b, при внесении которых в уравнение (3) получаем аналитическое уравнение

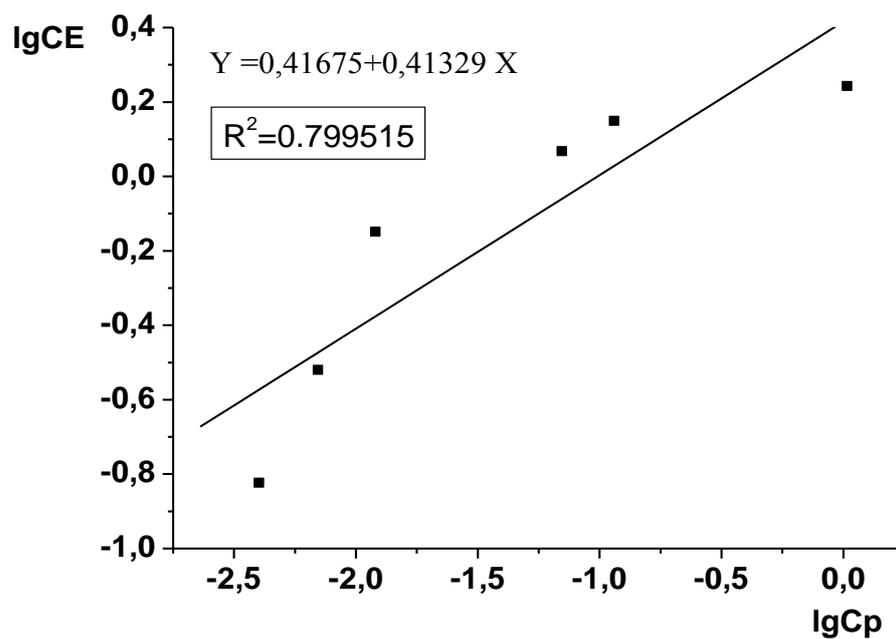
$$CE_{Cu} = 26.598 \frac{0.010C_n}{1+0.010C_n}, \quad (4)$$

позволяющее определить сорбционную емкость данного волокнистого сорбента по отношению к ионам меди при любой заданной концентрации и, как следствие, степень их извлечения. Рассчитанные по уравнению (4) значения сорбционной емкости при варьировании начальной концентрации достаточно хорошо коррелируют с данными, полученными экспериментально (таблица 21).

Показано влияние pH растворов на процесс координационного взаимодействия ионов меди с третичными аминогруппами данного комплексита. Оптимальные условия создаются при pH 5-6, так как с увеличением кислотности раствора снижается содержание протонированных аминогрупп и происходит уменьшение сорбционной емкости хемосорбента, а в щелочных средах процесс осложнен образованием гидроксидов меди с выпадением осадка.



a)



б)

Рисунок 13 - Графическое отображение изотермы сорбции ионов меди хемосорбционным аминоксодержащим поликапроамидным волокном в координатах уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

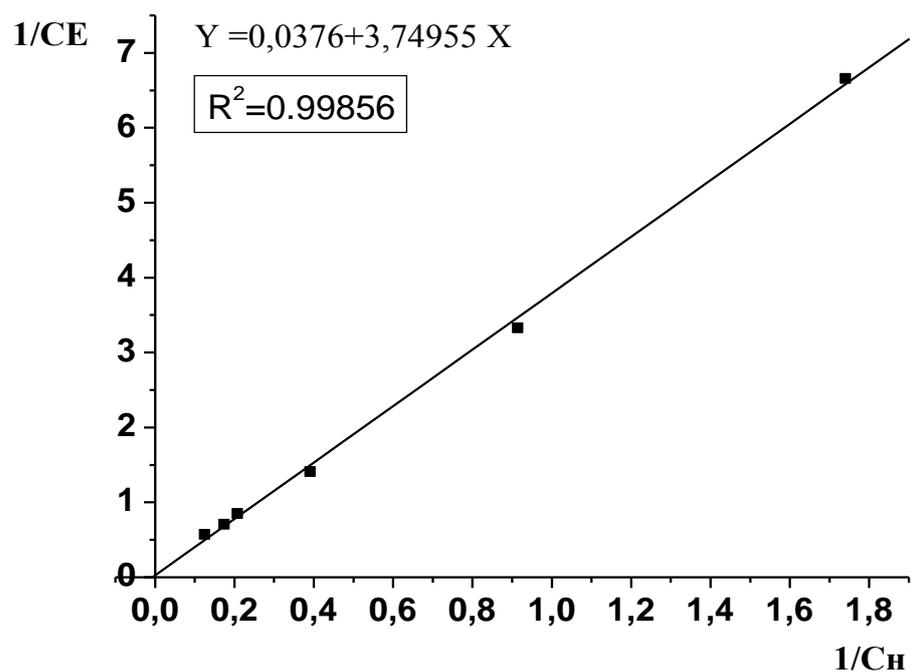


Рисунок 14 - Зависимость сорбционной емкости полученного хемосорбционного аминосодержащего поликапроамидного волокна от концентрации ионов меди в растворе в обратных координатах

Таблица 21 - Расчетные и экспериментальные данные сорбционной емкости хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна

С _н , ммоль/л	Значение СЕ _{Cu²⁺} , ммоль/г	
	Расчетное	Экспериментальное
1	0.15	0.15
2	0.29	0.30
4	0.66	0.71
6	1.22	1.17
8	1.44	1.41

Исследован процесс доочистки растворов от ионов меди с концентрацией выше 1-3 ммоль/л до достижения степени извлечения до значений, соответствующих ПДК питьевой воды и ПДК рыбохозяйственного назначения.

Как следует из экспериментальных данных (таблица 22), 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, со степенью извлечения, равной 100%. При очистке растворов от ионов меди с концентрацией 640 мг/л для достижения ПДК питьевой воды необходим 2-х ступенчатый процесс, а ПДК воды рыбохозяйственного назначения достигается на четвертой стадии.

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.

Процесс сорбции ионов меди аминоксодержащим хемосорбционным поликапроамидным происходит по механизму комплексообразования за счет

координации ионов Cu^{2+} , имеющих вакантные орбитали, с электродонорными атомами третичного азота полимера. Исходя из соотношения содержания сорбционно-активных групп в волокнистом сорбенте и сорбционной емкости по меди (0.30 и 1.75 ммоль/г) и координационного числа меди, равного 4, надо полагать, что в фазе волокна в зависимости от условий сорбции могут образовываться комплексы разного состава.

Таблица 22 - Влияние концентрации ионов меди на степень очистки раствора

ПДК по меди, мг/л		$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{исх}}$, мг/л	Сорбционные показатели	Стадии очистки			
				1	2	3	4
Питьевая вода	Рыб.хоз. назначения	128	Концентрация меди после сорбции, мг/л	0.89	<i>0.006</i>	<i>0</i>	-
			R, %	99.3	99.9	100	-
1 *	<i>0.001</i> **	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»

Для характеристики процесса комплексообразования были определены константы устойчивости образующихся комплексов с использованием метода расчета по константе равновесия. Согласно [76] константа равновесия реакции комплексообразования $\text{Me} + \bar{L}_n \leftrightarrow \text{Me}\bar{L}_n$ соответствует константе устойчивости комплексов и в концентрационной форме описываются следующим уравнением:

$$\bar{K}_p = \frac{[\text{Me}\bar{L}_n]}{[\text{Me}][\bar{L}]^n} = \bar{K}_{\text{уст}}$$

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 качестве лигандов в образовании комплекса двух аминогрупп ($n=2$) и насыщении незакомплексованных координационных вакансий >C=O группами хемосорбента и молекулами воды.

Как видно из данных таблицы 23, 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 константы устойчивости таких комплексов сопоставимы с константами устойчивости комплекса меди анионита АН-31, полученного на основе полиэтиленполиамина ($\lg K_{уст} 5.2$), содержащего функциональные группы $\equiv N$, $=NH$, NH_2 [76], и значительно ниже констант $K_{уст}$ хемосорбционного волокна, содержащего в качестве лигандов только группы $=NH$ [63]. Последнее логично, поскольку третичные аминогруппы из-за стерических затруднений имеют меньшую основность по сравнению с вторичными и в следствие этого образуют менее устойчивые комплексные соединения. В то же время, существенное уменьшение отношения содержания лигандных групп в фазе хемосорбционного волокна и суммарной концентрации ионов металла в данной системе $([\bar{L}]/[Me])$ с увеличением концентрации раствора позволяет предположить о возможном изменении средне статистического состава координационного центра в этих условиях комплексообразования.

Таблица 23 – Координационные свойства аминосодержащего волокнистого комплексида по отношению к ионам Cu^{2+}

$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	$\text{CE}_{\text{Cu}^{2+}}$, ммоль/г	Координационные свойства		- ΔG , кДж/моль
		$\bar{L}/\Sigma[\text{Me}]$	$\lg K_{\text{уст}}$ (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

По найденным значениям $\lg \bar{K}_{\text{уст}}$ рассчитаны изменения изобарного термодинамического потенциала процесса комплексообразования ΔG , кДж/моль по уравнению:

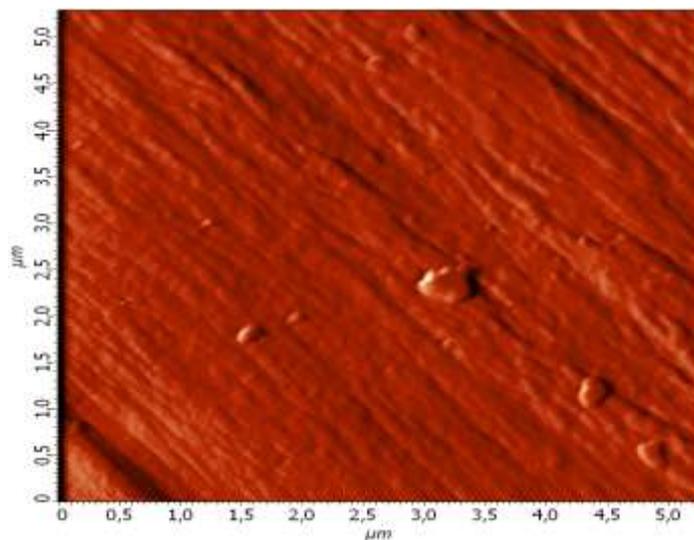
$$\Delta G = -2.303RT \lg \bar{K}_{\text{уст}}$$

Сопоставление данных (таблица 23) и приведенных в работе [63] дополнительно свидетельствует о влиянии химической природы лигандных групп полимерных волокон на процесс комплексообразования. Установлено, что координация азота третичной аминогруппы полимера с ионами Cu^{2+} характеризуется более низким значением ΔG (примерно в 2 раза), чем аналогичный процесс с участием азота вторичной аминогруппы.

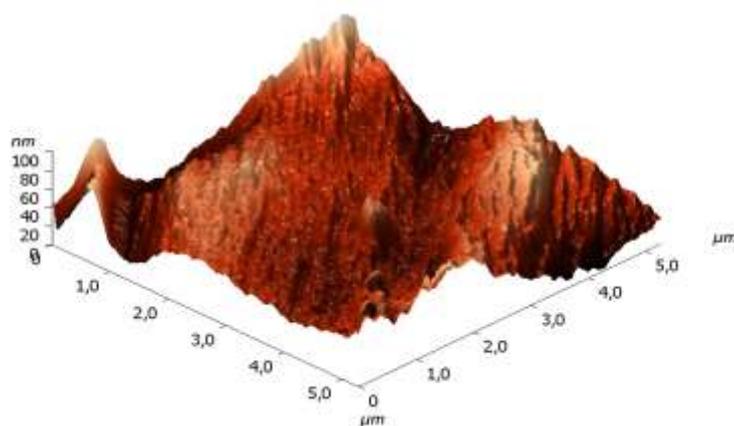
Согласно данным атомно-силовой микроскопии, приведенным на рисунках 15, 16, 17, процессы сорбции ионов меди, как и прививочная полимеризация диметиламиноэтилметакрилата при получении хемосорбента изменяют морфологию поверхности волокна. Микрорельеф поверхности поликапроамидного волокна имеет явно выраженное фибриллярное строение. Привитой полидиметиламиноэтилметакрилат покрывает поверхность поликапроамидного волокна в виде пленки, тем самым маскируя фибриллярность поверхности поликапроамидного волокна (рисунок 16 а). Следствием этого является увеличение высоты микрорельефа

со 100 до 200 нм, на что указывает значение величины y в 3d изображении (рисунок 15 б, 16 б). Такое изменение значений функций по оси y свидетельствует о формировании в процессе прививочной полимеризации наноразмерного слоя полимерного модификатора, являющегося носителем функционально-активных групп сорбента.

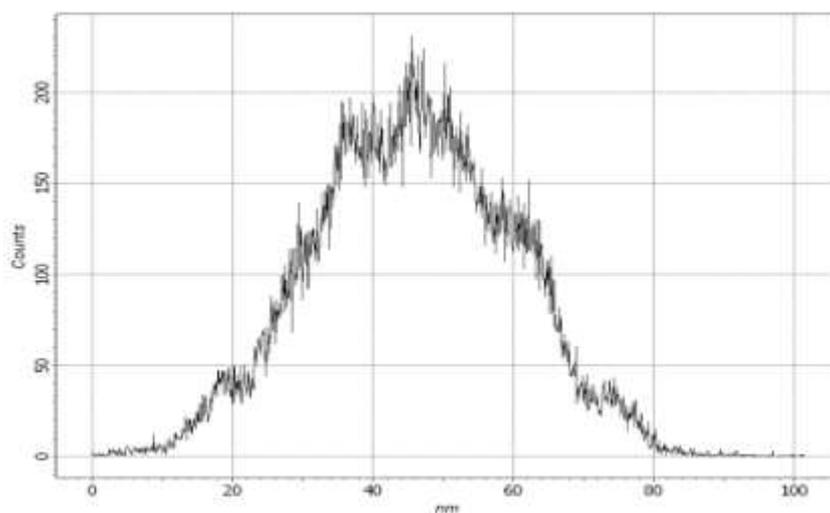
На поверхности хемосорбционного аминосодержащего поликапроамидного волокна после сорбции ионов меди отчетливо видны новые структурные образования с достаточно четкими границами, которые могут быть результатом донорно-акцепторного взаимодействия лигандных групп привитого полидиметиламиноэтилметакрилата, расположенных в поверхностном слое, с ионами меди. Как следует из 3d изображения (рисунок 17 б), происходит повышение микрорельефа поверхности волокна. Согласно гистограмме (рисунок 17 в), высота основной массы образующихся на поверхности волокнистого хемосорбента комплексных соединений меди составляет 170-200 нм.



а)

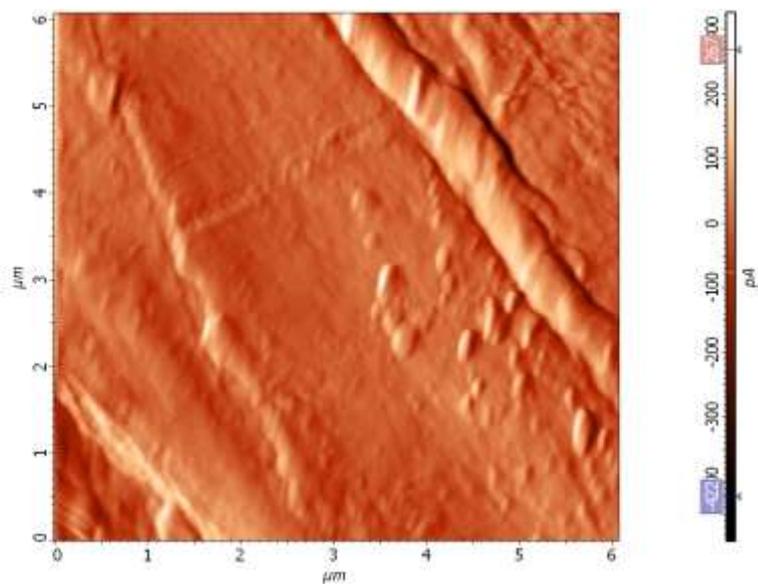


б)

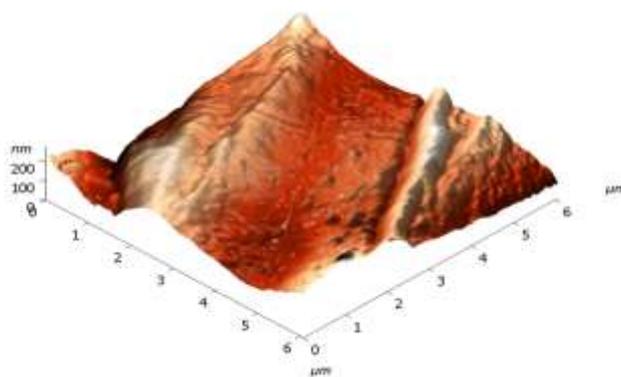


в)

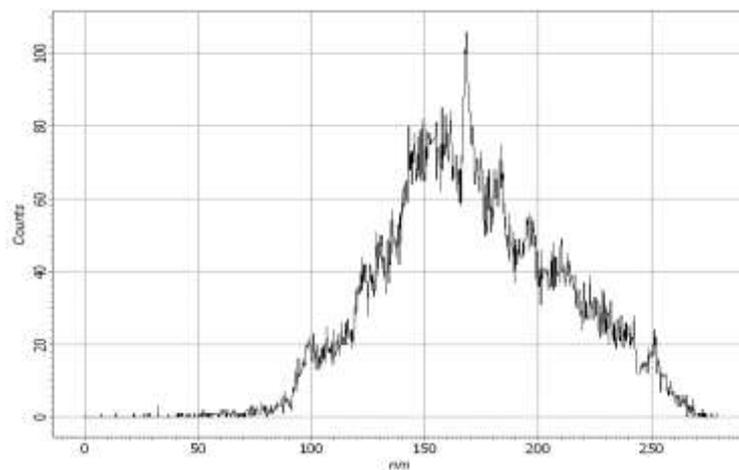
Рисунок 15 – Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) поликапроамидного волокна



а)

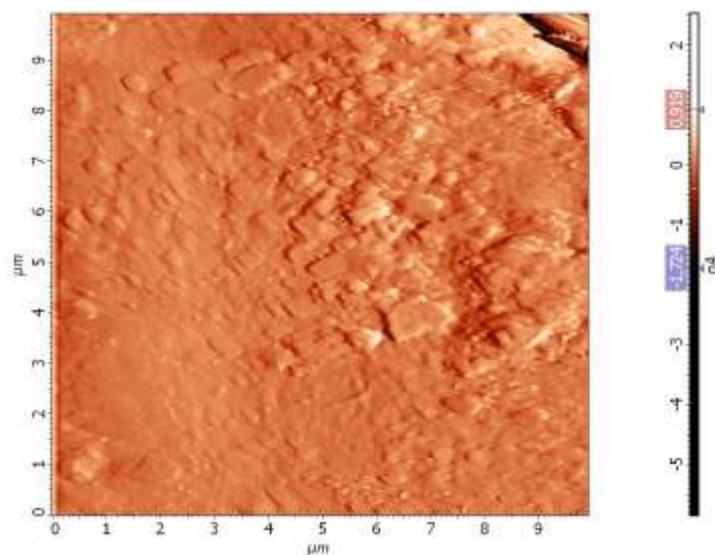


б)

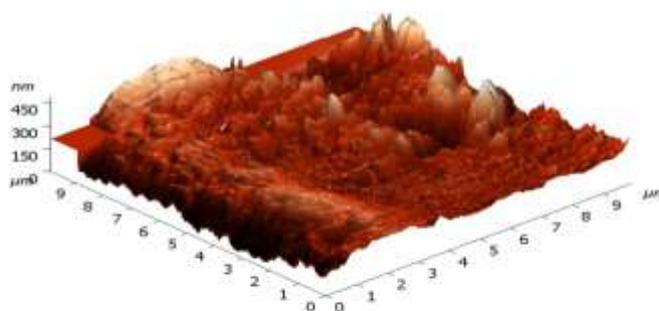


в)

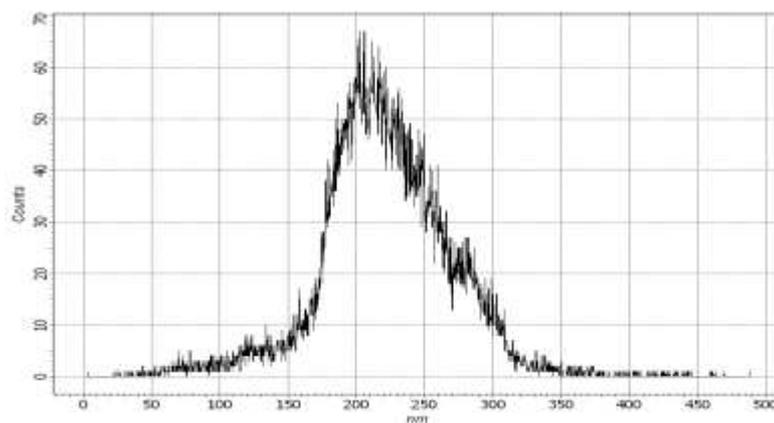
Рисунок 16 – Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна



а)



б)



в)

Рисунок 17 – Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) хемосорбционного аминосодержащего поликапроамидного волокна после сорбции ионов меди

3.3 Сорбция ионов серебра модифицированным гидратцеллюлозным волокном, содержащим функционально-активные тиамидные группы [116-120]

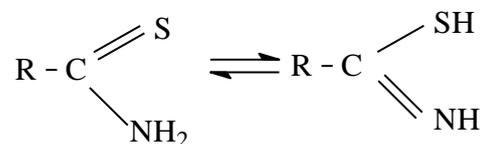
Исследования сорбции ионов серебра хемосорбционным гидратцеллюлозным волокном, содержащим тиамидные группы, были направлены на установление закономерностей сорбции Ag^+ , определения условий достижения максимально возможной сорбционной емкости данного сорбента по серебру и выявления особенностей протекания процесса, обусловленных химическим строением и структурной организацией волокнистого сорбента.

В работе в качестве волокнистого сорбента использовали гидратцеллюлозное хемосорбционное волокно, содержащее 2,8 ммоль/г химически-активных тиамидных групп.

Закономерности сорбции ионов серебра исследовали в статических условиях из модельных растворов нитрата серебра. Сорбцию ионов серебра проводили из растворов AgNO_3 в диапазоне концентраций 10-40 ммоль/л в 0.5 М растворе HNO_3 . Содержание серебра на волокне определяли по изменению концентрации ионов серебра в растворе до и после процесса сорбции титриметрически (по методу Фольгарда) [78].

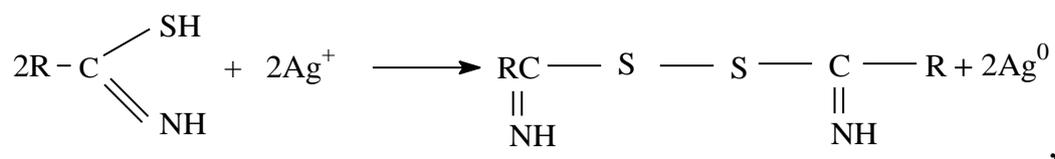
Восстановление сорбированных ионов серебра до металлического состояния в структуре хемосорбционных волокон проводили водным 0.02 М раствором смеси аскорбиновой кислоты с глюкозой при соотношении 1:9 [116].

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

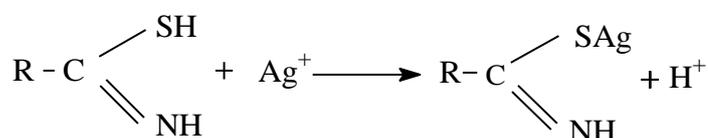


определяет возможность протекания в фазе полимерного сорбента одновременно нескольких процессов.

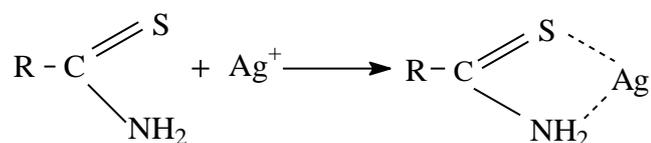
Поскольку данный сорбент является носителем редокс-системы, содержащей сульфгидрильные группы, то ионы серебра могут взаимодействовать с химически-активными группами полимера как по окислительно-восстановительной реакции



так и ионного обмена:



Наряду с этим, возможно протекание и процессов комплексообразования по схеме:



Согласно литературным данным, при изучении механизма сорбции Ag^+ поли[N-3-(силсесквиоксанилпропил)тиоацетамидом] [121] показано, что сорбция в основном носит ионообменный характер, а в [122] указывается на способность низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих тиоамидные группировки, реагировать с ионами металлов по механизму ионного обмена и с образованием комплексов.

Анализ ИК-спектров Фурье хемосорбционного волокна, содержащего тиоамидные группы (рисунок 18), показал наличие интенсивных полос поглощения в области 1020 см^{-1} , ответственной за колебания >C=S группы, и полосы поглощения 1652 см^{-1} (валентные колебания группы >C=NH) [123]. Идентифицировать группу >C-NH_2 , деформационные колебания которой лежат в области 3200 см^{-1} , не удалось, поскольку она

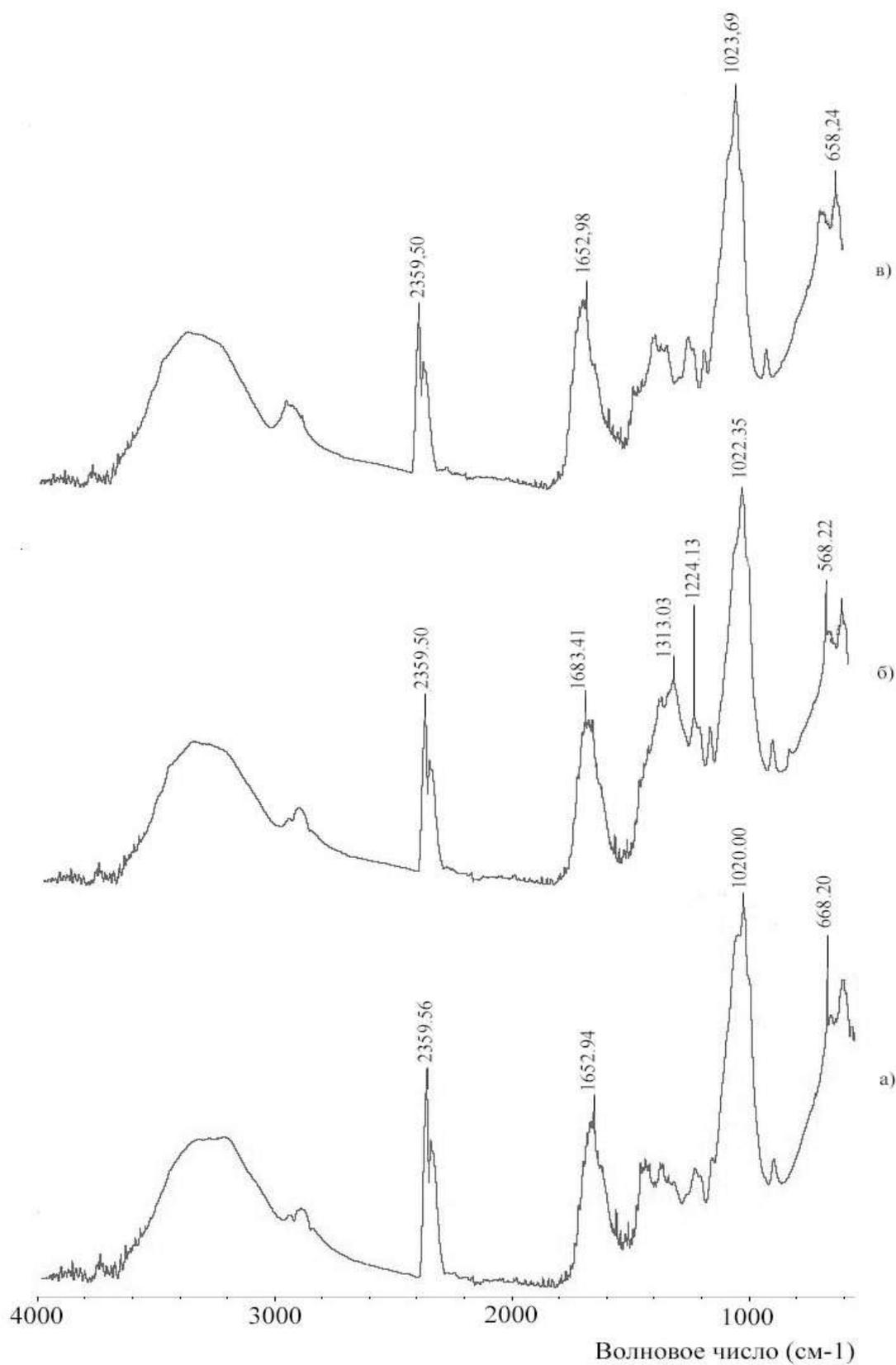


Рисунок 18 - ИК-спектры тиамида содержащего гидратцеллюлозного волокна до и после сорбции ионов серебра (а – исходное волокно; б – после сорбции ионов серебра; в – после восстановления ионов серебра до Ag^0)

перекрывается полосой поглощения валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы, лежащей в этой же области.

Различный характер реакций, протекающих в фазе сорбента, предопределяет их кинетическую неэквивалентность. Поэтому при исследовании кинетики сорбции ионов серебра значения начальных скоростей рассматривали как эффективные.

Согласно полученным экспериментальным данным, приведенным на рисунке 19 и суммированным в таблице 24, эффективная скорость процесса зависит от условий проведения сорбции, в частности от концентрации ионов серебра, что изменяет в системе соотношение ионов металла и химически-активных групп сорбента. В диапазоне концентраций Ag^+ 10-40 ммоль/л начальная эффективная скорость повышается с $1.26 \cdot 10^{-5}$ до $3.0 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). В области концентраций 10-20 ммоль/л из-за избыточного содержания химически-активных групп в фазе сорбента по отношению к ионам металла в условиях проведения процесса происходит быстрое установление равновесия (время не превышает 10-15 минут) практически при количественном улавливании ионов серебра (степень извлечения 98-99,9%). В то же время, повышение концентрации ионов серебра до 30-40 ммоль/л при росте начальной скорости приводит к замедлению установления равновесия сорбционного процесса, что отчетливо видно из графической зависимости $\text{CE} = f(\tau)$. Относительно высокие начальные скорости процесса сорбции Ag^+ обеспечивают за первые 5 минут поглощение ионов серебра на уровне 75%, а за 60 минут – 92% 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 (использование растворов с концентрацией 40 ммоль/л) позволяет достичь максимально возможной сорбционной емкости 2.7-2.8 ммоль/г,

соответствующей содержанию сорбционно-активных групп в хемосорбционном волокне. Возможность практически полного вовлечения химически-активных групп хемосорбционного волокна в процесс сорбции ионов серебра обусловлено высокой химической активностью тиамидных и сульфгидрильных групп и их доступностью благодаря особенностям макроструктуры данного волокнистого сорбента.

Таблица 24 - 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

R - степень извлечения в условиях равновесия

K_d - коэффициент распределения

Условия процесса. Время проведения реакции

1440 минут; гидромодуль 100 мл/г; температура 20° С

Особенность макроструктуры используемого нами хемосорбционного гидратцеллюлозного волокнистого сорбента состоит в высокой удельной поверхности волокон (80-95 м²/г), которая больше чем на порядок превосходит удельную поверхность гранульных ионитов [1] и в том, что привитые цепи гидрофобного полиакрилонитрила, распределяясь по всему сечению волокна, приводит к разрыхлению полимера матрицы, благодаря чему при сорбции в водной среде сохраняется хорошая проницаемость для диффузии ионов металлов к химически-активным группам. На это указывают в частности высокие коэффициенты использования химически-активных групп за первые 5 минут, согласно которым на начальной стадии процесса в

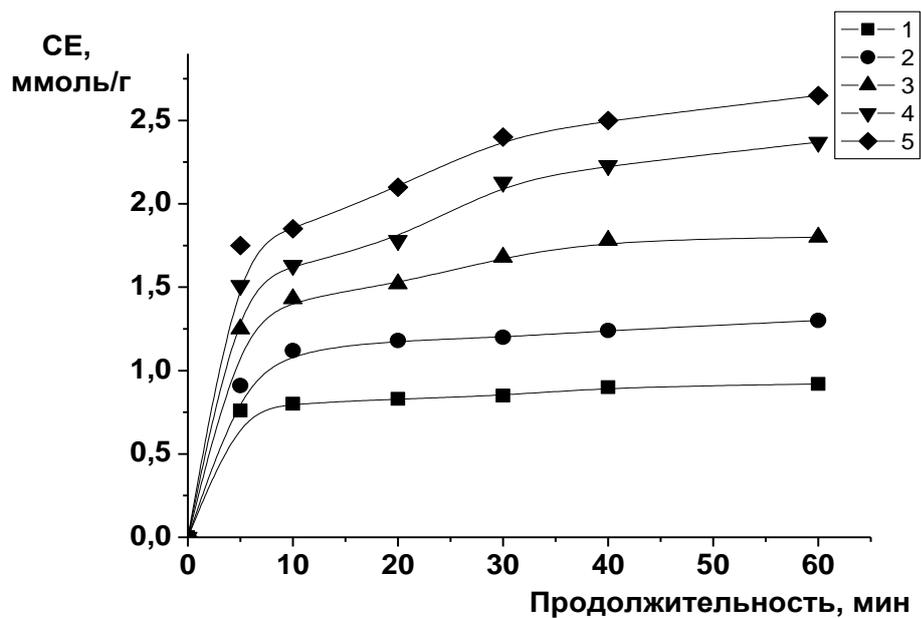


Рисунок 19 - Кинетические кривые сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиоамидные группы, из растворов различной концентрации

Условия процесса. $[Ag^+]$, моль/л – 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5); гидромодуль 100 мл/г

реакции с ионами серебра вступают около 70% химически-активных групп сорбента (рисунок 20).

Повышение коэффициента диффузии воды установлено и при прививке к поликапроамидному волокну гидрофобного полиглицидилметакрилата [124].

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, что обеспечивает их количественное улавливание. С увеличением содержания ионов серебра в растворе степень извлечения снижается, а коэффициент, характеризующий степень участия функционально-активных групп в процессе сорбции Ag^+ ($K_{исп} = CE_{Ag}/COE$), при этом закономерно повышается (рисунок 21).

Высокая сорбционная емкость тиаамидсодержащего волокна по серебру, достигаемая 280-300 мг/г обеспечивает возможность регенерации металлического серебра путем сжигания серебросодержащего волокна в атмосфере воздуха при температуре 450-500°C.

Для определения эффективного коэффициента внутренней диффузии (D) использовали уравнение, приведенное в разделе 3.2, учитывающее радиус хемосорбционного волокна и тангенс угла наклона прямой зависимости зависимости $V_t = f(\tau)$, где $V_t = (F/1.08)^2$; F – степень сорбции иона металла, равная CE_t/CE_∞ (рисунок 22, таблица 25). Значение радиуса хемосорбционного волокна ($18.4 \cdot 10^{-6}$ м) получено на основании электронных снимков хемосорбционного волокна.

В исследуемых условиях 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.) (таблица 26).

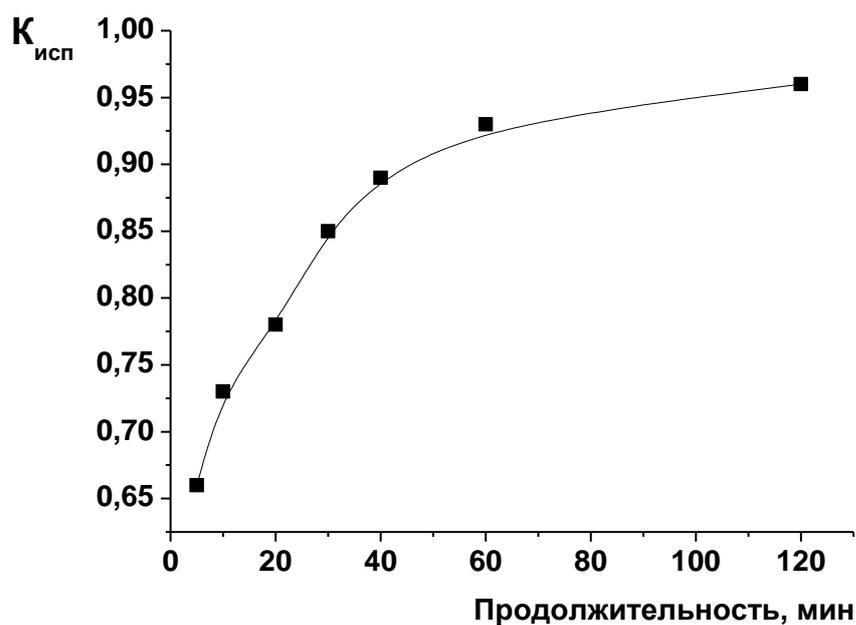


Рисунок 20 – Коэффициент использования функциональных групп полимера в зависимости от времени проведения сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы

Условия процесса. Гидромодуль 100мл/г; температура 20° С

Таблица 25 - Основные параметры зависимости $V_{\tau}=f(\tau)$ процесса сорбции ионов Ag^+ хемосорбционным волокном, содержащим тиоамидные группы

$[Ag^+]$, ммоль/л	Уравнения прямых $V_{\tau}=f(\tau)$	$V \cdot 10^3$	R^2
10	$Y=0.0019X-0.10186$	1.9	0.95922
15	$Y=0.00123X-0.06576$	1.2	0.96241
20	$Y=0.00145X-0.07713$	1.4	0.95949
30	$Y=0.0011X-0.05886$	1.1	0.95956
40	$Y=0.00126X-0.06688$	1.3	0.96087

Полученные значения D процесса сорбции ионов серебра гидратцеллюлозным хемосорбционным волокном примерно в два раза выше коэффициентов диффузии при сорбции ионов меди ПКА хемосорбционным волокном, что в основном обусловлено химическим строением и структурной организацией сорбента.

Таблица 26 – Данные коэффициента диффузии (D) и времени полусорбции

$[Ag^+]$, ммоль/л	$D \cdot 10^{14}$, м ² /с	$\tau_{1/2}$, мин	$[Ag^+]$, ммоль/л	$D \cdot 10^{14}$, м ² /с	$\tau_{1/2}$, 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			

$\tau_{1/2}$ - время полусорбции

Условия процесса. Время проведения реакции 1440 минут; гидромодуль 100 мл/г; температура 20° С

Изотерма сорбции ионов серебра тиоамидсодержащим хемосорбционным волокном в координатах $CE=f(C_p)$ (рисунок 23) представляет собой выпуклую кривую с начальным участком, близким к линейному (участок Генри), величина сорбции (CE_{Ag^+}) на котором практически пропорциональна концентрации ионов металла в растворе, что свидетельствует о количественной сорбции ионов серебра при низких концентрациях. При повышении концентрации ионов в растворе изотерма постепенно переходит на насыщение используемого сорбента ионами металла.

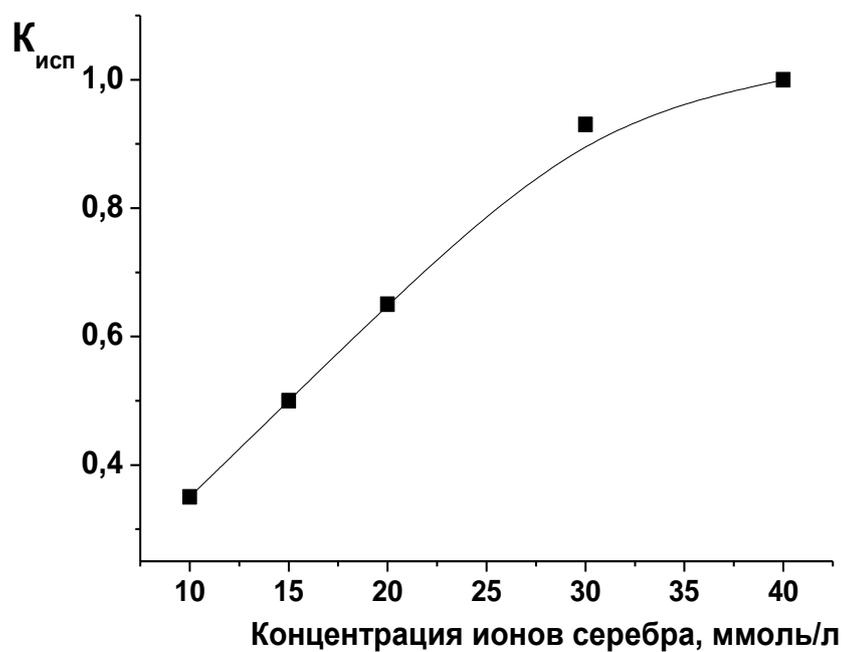
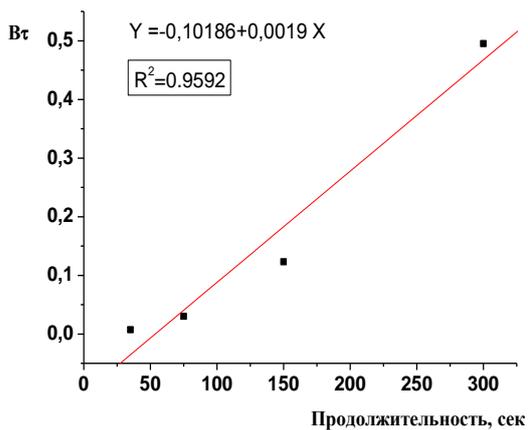
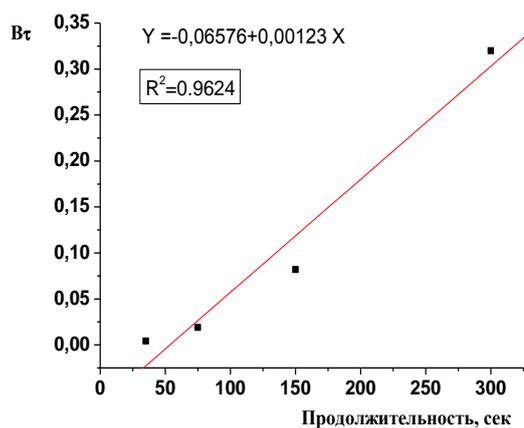


Рисунок 21 - Зависимость коэффициента использования от концентрации раствора

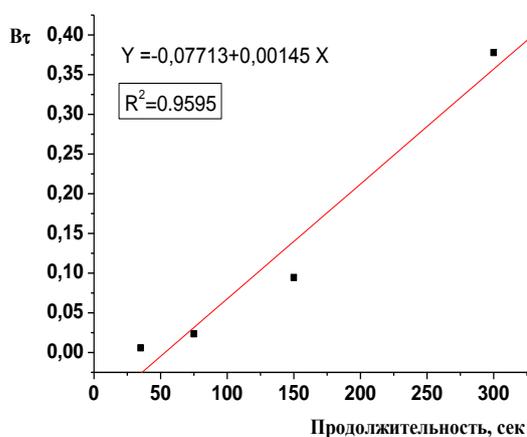
Условия процесса. Гидромодуль 100мл/г; температура 20° С



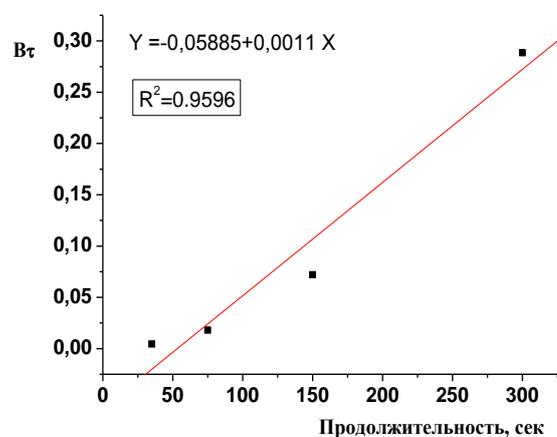
а)



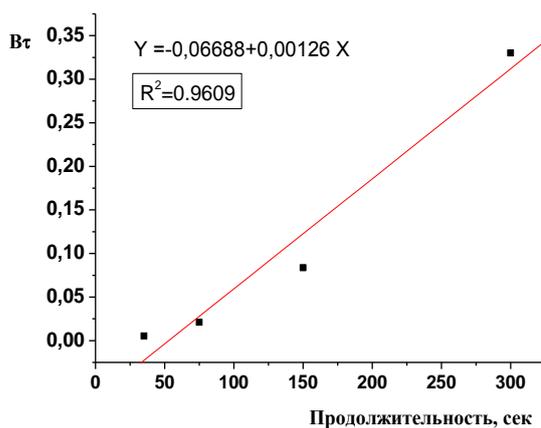
б)



в)



г)



д)

Рисунок 22 - Зависимость параметра $B\tau$ от продолжительности сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы

Условия процесса. $[Ag^+]$, ммоль/л – 10(а), 15(б), 20(в), 30(г), 40(д); гидромодуль 100 мл/г

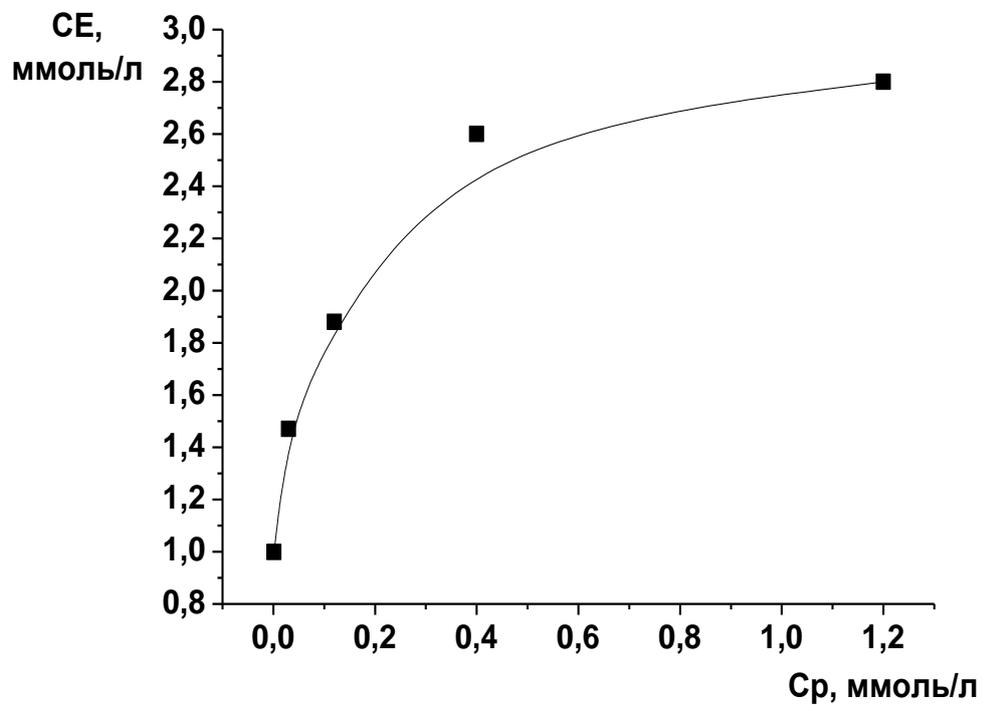


Рисунок 23 - Изотерма сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы

Условия процесса. Гидромодуль 100мл/г; температура 20° С

Для описания равновесного процесса сорбции ионов серебра были использованы уравнения Фрейндлиха (2) и Ленгмюра (3):

$$CE = \alpha \cdot C_p^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

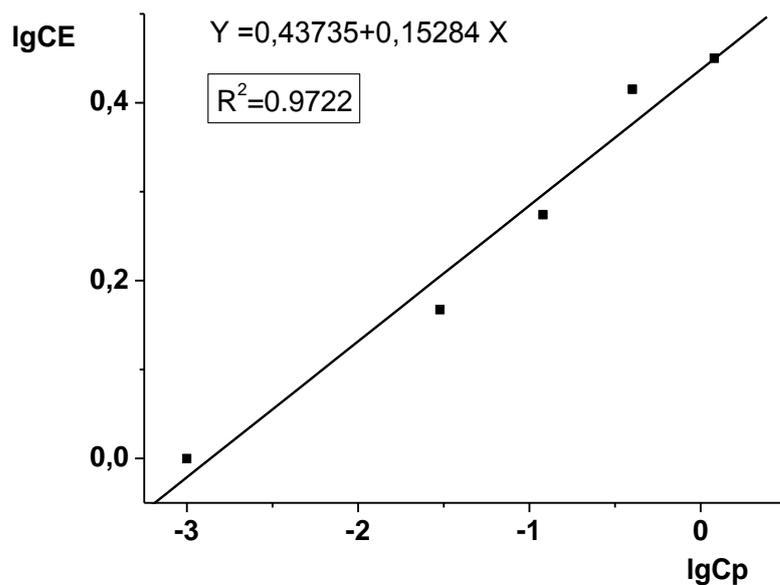
$$CE = k \frac{bC_p}{1+bC_p} \quad (3)$$

где α, n, k, b - величины постоянные для данной изотермы; C_p – равновесная концентрация раствора, мг/л; CE – количество вещества, сорбированное единицей массы сорбента, мг/г.

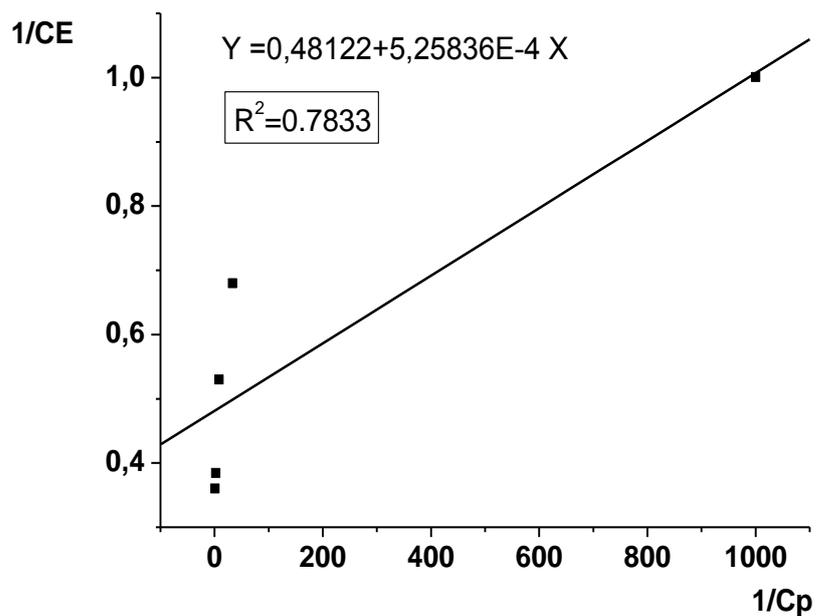
С целью определения констант уравнения изотермы сорбции на основании полученных экспериментальных данных были построены изотермы в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха и обратных координатах уравнения Ленгмюра. Полученная изотерма сорбции с высокой достоверностью ($R^2=0.9722$) линейаризуется только в координатах уравнения Фрейндлиха, рассчитанные константы которого для данного процесса составляют $a=2.74, n=6.5$. В координатах уравнения Ленгмюра коэффициент корреляции (R^2) низкий (равен 0.7833) (рисунок 24), поэтому оно не может быть использовано для описания данного процесса.

При исследовании влияния рН на процесс сорбции ионов серебра показано, что область рабочих рН составляет 1-5. Повышение рН до 7 вызывает снижение стабильности раствора, что приводит к помутнению раствора, а при рН 8 выпадает белый аморфный осадок. Кроме того, в щелочной среде происходит инактивация данного сорбента вследствие быстрого омыления тиаамидных групп.

В ИК-спектрах образцов после сорбции ионов серебра отмечается изменение интенсивности и смещение в коротковолновую область спектра с 1652.94 до 1683.41 см^{-1} (таблица 27, рисунок 18). Одновременно с этим в ИК-спектре образца после сорбции ионов серебра регистрируется ярко выраженные полосы поглощения в области 1224 и 1313 см^{-1} , относящиеся к группам тиаамидных полос [125].



a)



б)

Рисунок 24 - Графическое изображение изотермы сорбции ионов серебра хемосорбционным волокном, содержащим тиамидные группы, в координатах уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Таблица 27 – Полосы поглощения в ИК-спектрах гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна

Образец	Области спектра, в которых наблюдается изменение ν , см^{-1}	Интенсивность полосы	$\Delta\nu$, см^{-1}
Исходный	1652.94	0.151	
После сорбции ионов серебра	1224.13	0.196	новая полоса
	1313.03	0.231	новая полоса
	1683.41	0.199	+30.47
После восстановления Ag^+ до Ag^0	1652.98	0.218	Не изменяется

Для визуализации изменений морфологии поверхности хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна в процессе сорбции серебра и определения радиуса волокон использован метод микроскопии. Анализ снимков электронной сканирующей микроскопии показывает, что продольная волнообразная поверхность гидратцеллюлозного волокна («продольная полосатость») (рисунок 25 а, г) сохраняется и после сорбции серебра. Однако на поверхности волокон появляются различных размеров отдельные образования (рисунок 25 б, д, в, е).

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, процессы сорбции ионов серебра и последующее их восстановление сопровождаются существенным изменением микрорельефа поверхности хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна, содержащего тиоамидные группы. Фибриллярная поверхность исходного хемосорбционного волокна (рисунок 26) в результате сорбции ионов серебра трансформируется в пленкообразную структуру, что сглаживает шероховатость микрорельефа его поверхности (рисунок 27). Наблюдаемое увеличение функции y (до 80-130 нм) в 3d изображении может быть связано с формированием слоя химически связанных ионов серебра с функционально-активными группами полимера (рисунок 27 в), благодаря большому количеству сорбированных Ag^+ ($\text{CE} \sim 250$

мг/г). В результате восстановления Ag^+ в Ag^0 и их агломерации в своеобразные пластинчатые образования (рисунок 28) поверхность волокон сплошь покрывается «черепицеподобным» слоем.

На изменение микрорельефа поверхности хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна после сорбции ионов серебра указывают и рассчитанные статистические параметры шероховатости, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии

Статистические параметры вычисляли с использованием метода Roughness Analysis. В основе их расчета 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.

Расчет проводился по соответствующим программам с выдачей значений параметров. Полученные параметры микрорельефа поверхности хемосорбционного волокна суммированы в таблице 28.

Как видно из таблицы 28, практически все показатели (8 из 12) указывают на существенное изменение шероховатости поверхности хемосорбционного волокна после сорбции ионов серебра. Более чем в 2,5 раза снижаются: максимальная высота, шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам, средняя арифметическая шероховатость, средняя квадратичная шероховатость и ряд других показателей.

Таблица 28 - Статистические параметры микрорельефа поверхности хемосорбционного аминоксодержащего поликапроамидного волокна

№	Параметры	Исходное волокно	Волокно содержащее серебро
1	Число точек равное $N_X * N_Y$ Amount of sampling	65025	65536
2	Максимальная высота Max	874.064	313.554
3	Минимальная высота Min	0	0
4	Размах высот, нм Peak to peak value, R_y (ISO 4287/1)	874,064	313,554
5	Шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам, нм Ten point height, R_z (ISO 4287/1)	425,462	156,918
6	Средняя арифметическая высота, нм Average(mean height)	284.98	175.016
7	Средняя арифметическая шероховатость, нм Average roughness, R_a (ISO 4287/1)	48,0141	19,6856
8	Второй момент Second moment	292.387	177.084
9	Средняя квадратичная шероховатость, нм Root mean square roughness, R_q (ISO 4287/1)	65,3934	26,9858
10	Асимметрия характеризует несимметричность распределения Surface skewness, R_{sk}	0,710106	0,0838459
11	Эксцесс характеризует протяженность распределения Coefficient of kurtosis, R_{ka}	3,86681	3,39064
12	Entropy	10,4336	9,15547
13	Reundance	-0,0679257	-0,104671

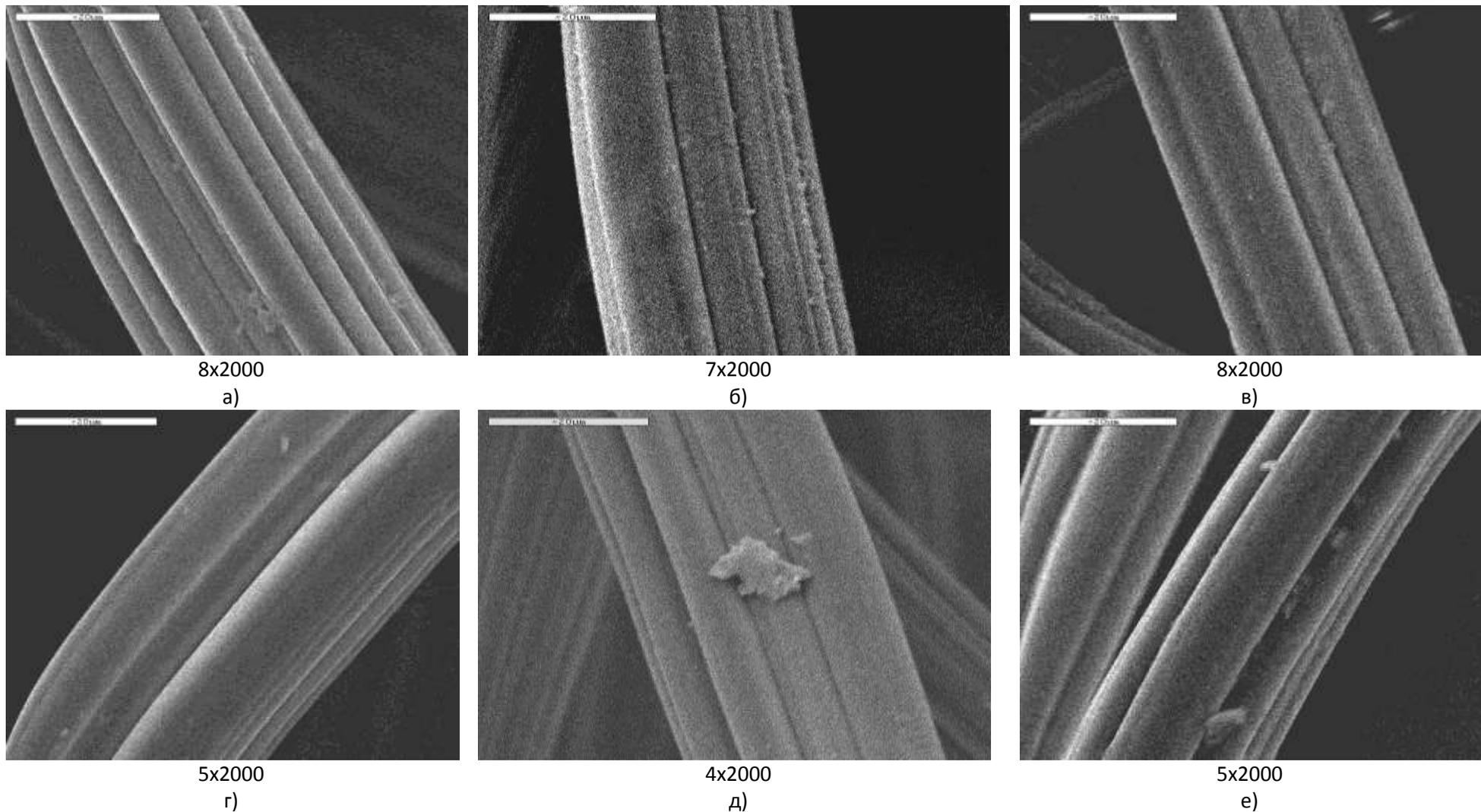
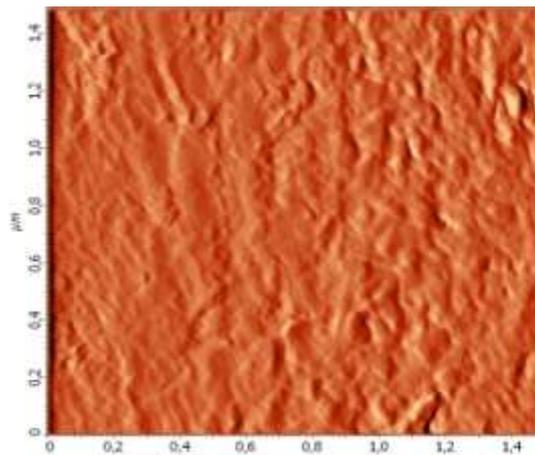
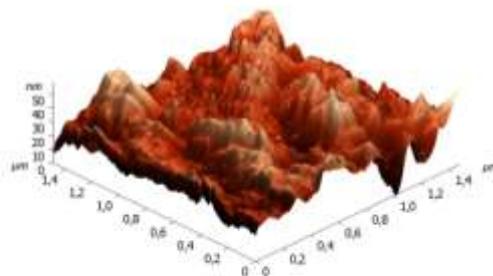


Рисунок 25 - Электронные снимки хемосорбционного волокна, содержащего тиамидные группы (Микроскоп JSM-5300LV фирмы JEOL)

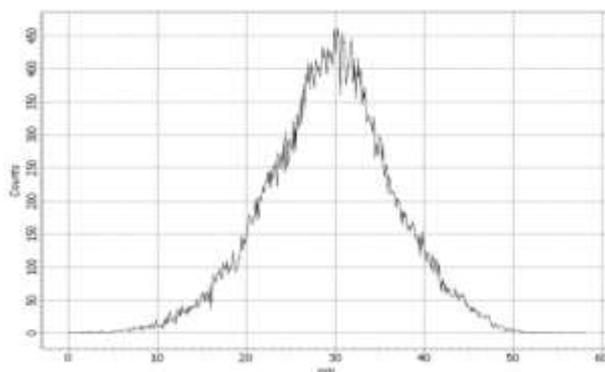
а, г – исходное волокно; б, д – волокно после сорбции ионов серебра; в, е – волокно после восстановления Ag^+



а)

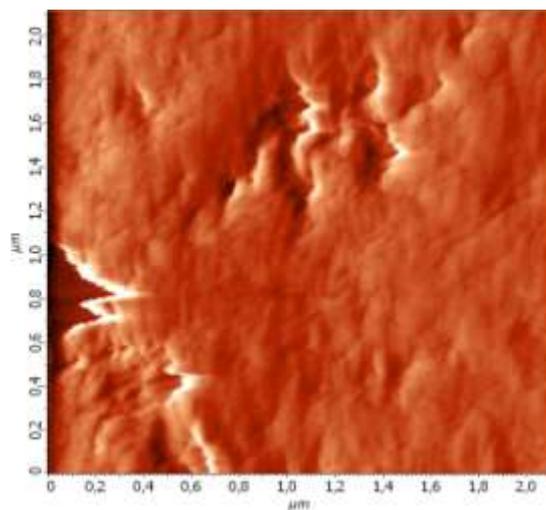


б)

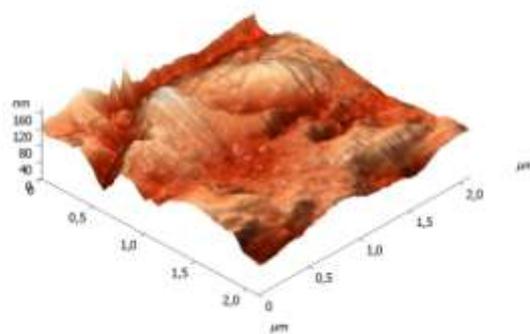


в)

Рисунок 26 – Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента, содержащего тиамидные группы (Атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ, на базе платформы «ИНТЕГРА – Прима»)



а)



б)

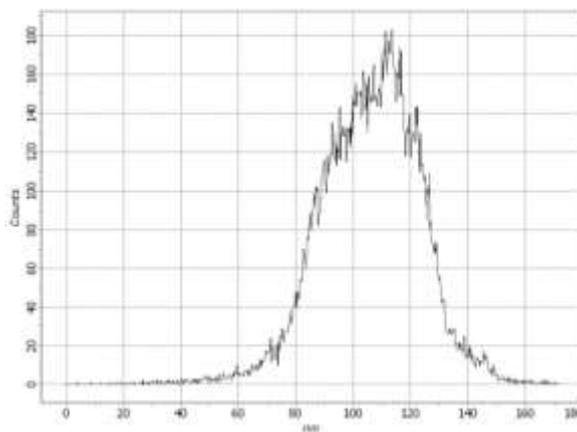
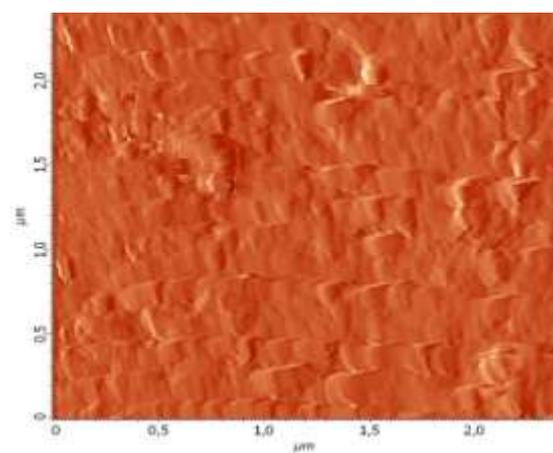
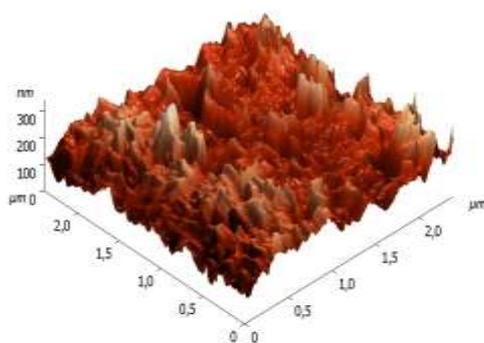


Рисунок 27 - Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента после сорбции ионов серебра



а)



б)

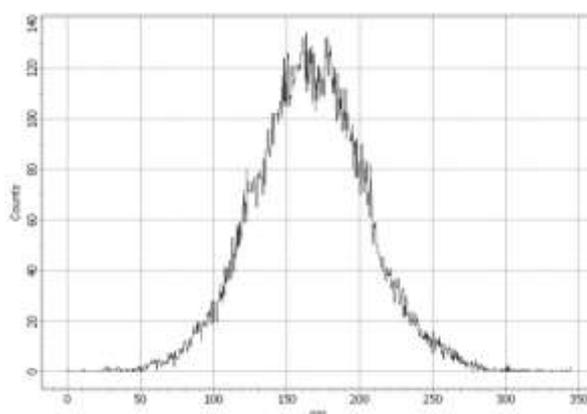


Рисунок 28 - Микрофотография поверхности (а), 3d изображение (б) и гистограмма (в) гидратцеллюлозного волокнистого хемосорбента после восстановления Ag^+ до Ag^0

Возможность использования полученного серебросодержащего гидратцеллюлозного волокна в качестве фильтрующего материала для обеззараживания воды исследована по отношению к культурам *E.coli* (*Escherichia coli*), поскольку они обладают одним из самых высоких коэффициентов сопротивляемости среди энтеробактерий и вызывают острые кишечные расстройства.

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 с требованиями ГОСТ Р 51871-2002 "Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения" для децентрализованного водоснабжения и подземных источников. Инкубирование проводили на шейкере при соотношении раствора культуры *E.coli* и тест-образца (V/m), равном 1200, и комнатной температуре в течение различного времени. После чего пробы анализировали методом мембранной фильтрации (по МУК 4.2.1018-01 "Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды", среда Хромокульт), получая значения количества бактерий *E.coli* в растворах. Данные, приведенные в таблице 29 и на рисунке 29, указывают на высокие обеззараживающие свойства серебросодержащего гидратцеллюлозного волокна. Так, уже через 10 минут инкубирования колонии *E.coli* полностью погибают в водной среде, что свидетельствует о сильном антибактериальном действии полученного серебросодержащего волокна.

Положительные результаты микробиологических испытаний (см. приложения) указывают на возможность использования серебросодержащего хемосорбционного гидратцеллюлозного волокна в качестве фильтрующего материала для обеззараживания водных сред.

Таблица 29 – Антибактериальные свойства серебросодержащего хемосорбционного волокна по отношению к культурам *E.coli*

Образец Время инкубации, мин	КОЕ*/10мл (Контрольный образец - волокно без серебра)			Эффек- тивность процесса, %	КОЕ/10мл (Тест-образец – Волокно, содержащее серебро)			Эффек- тивность процесса, %
	1 образец	2 образец	среднее значение		1 образец	2 образец	среднее значение	
0	603	556	580	0	625	588	607	0
10	461	444	453	22	0	0	0	100
30	431	327	379	35	0	0	0	100
60	165	178	172	70	0	0	0	100
120	44	61	53	91	0	0	0	100
180	12	12	12	98	0	0	0	100

* Колониеобразующая единица

Одной из характеристик хемосорбционных материалов является термостабильность, которая определяется химическим строением, структурой полимерной матрицы и природой функционально-активных групп полимера.

Методом термогравиметрии показано, что температура начала разложения гидратцеллюлозного волокна, содержащего тиамидные группы, в воздушной среде при скорости нагрева 10°C/мин лежит в области 120°C, но уже при 200°C оно теряет около 40% массы и полностью разлагается при 550-600°C (таблица 30, рисунок 30 а). Высокая стабильность его в инертной среде (рисунок 30 б) указывает на то, что разложение в воздушной среде волокна происходит в основном за счет окислительных процессов. Уровень коксового остатка при термообработке в аргоне в широкой области температур свидетельствует о высокой способности данного волокна к карбонизации. Так, при 700-800°C выход карбонизованного продукта составляет 48-44% соответственно. Наряду с этим, в результате термообработки в аргоне волокно приобретает черный цвет.

Таблица 30 – Данные термогравиметрического анализа

№	Среда	t нач. разложения, °С	Коксовый остаток, % при температуре, °С					
			300	400	500	600	700	800
Исходное хемосорбционное волокно								
1	Воздух	120	57.32	41.27	21.81	0.37	0.35	0.30
2	Аргон	200	78.93	66.25	59.74	54.25	48.55	43.87
Хемосорбционное волокно после сорбции Ag ⁺								
3	Воздух	125	67.23	52.95	30.87	11.58	11.58	11.58
4	Аргон	260	82.48	68.90	65.06	60.95	56.25	50.74

Условия. Хемосорбционное волокно с CE_{Ag^+} 112 мг/г

Заметного влияния ионов серебра на термическую стабильность хемосорбционных волокон не выявлено. Повышение коксового остатка для образца 3 происходит в основном за счет сорбированного серебра. На это указывает и одинаковые значения и энтальпии процессов 2069-2116 Дж/г в воздушной среде и 4581-4698 Дж/г в аргоне (таблица 31; рисунок 30, 31). Более высокая ΔH в аргоне свидетельствует о протекании экзотермических процессов термохимических превращений полимера, приводящих к структурированию системы и усилению карбонизации полимера.

Таблица 31 – Данные дифференциально-сканирующей калориметрии

№	Среда	Характеристика экзообласти			
		T _н , °С	T _к , °С	T _{max} , °С	ΔH , Дж/кг
Исходное хемосорбционное волокно					
1	Воздух	349.8	550.0	490.7	2069
2	Аргон	309.8	700.2	457.2	4581
Хемосорбционное волокно после сорбции Ag ⁺					
3	Воздух	458.4	599.0	494.3	2116
4	Аргон	322.8	697.6	600.8	4698

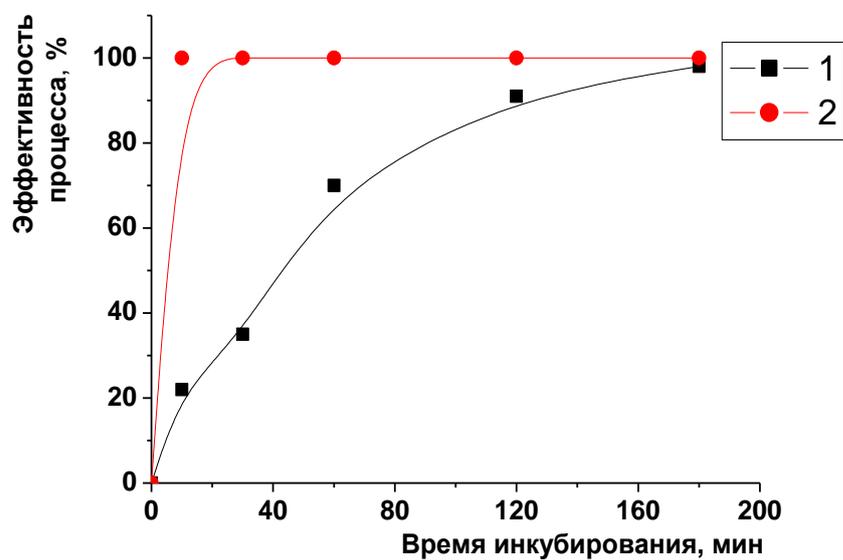
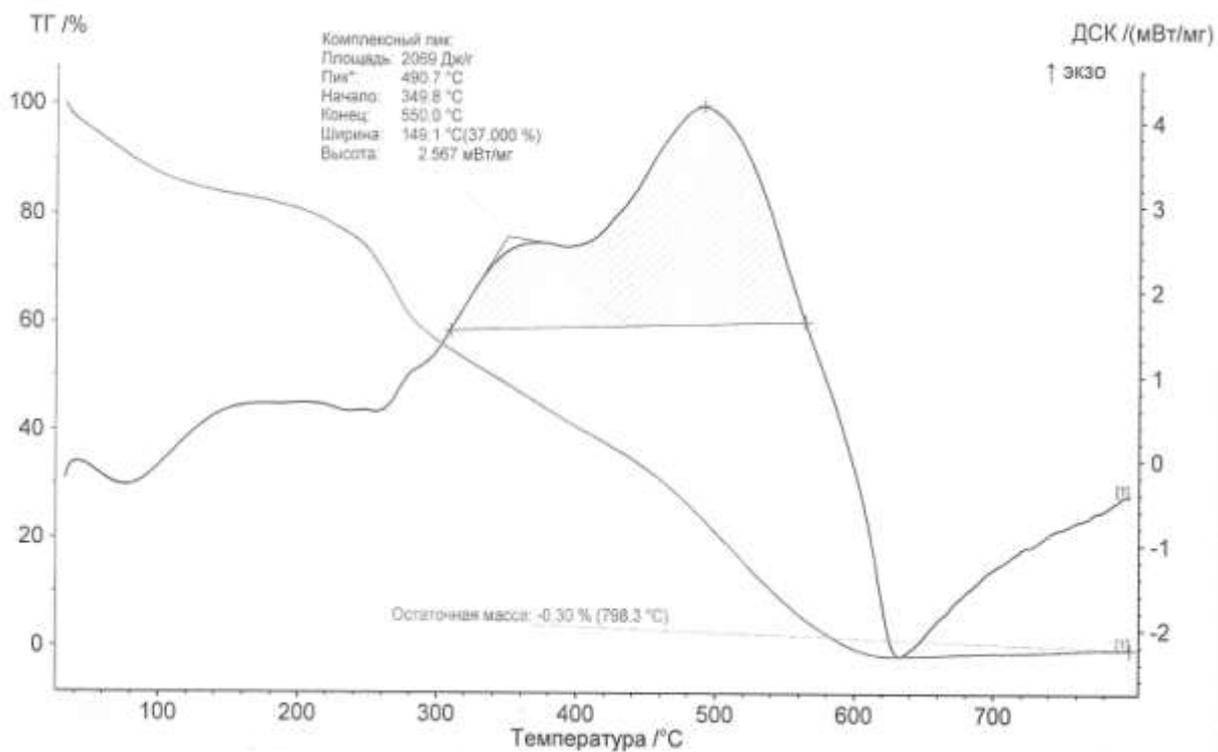
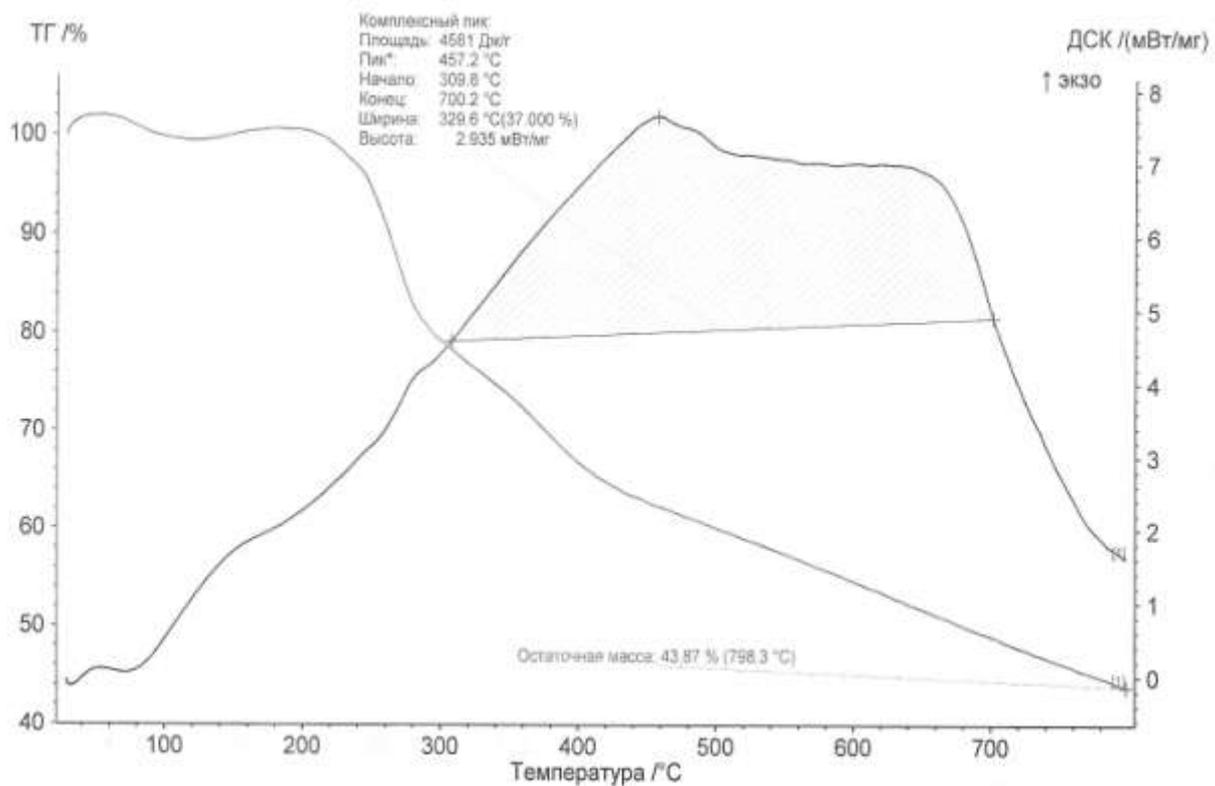


Рисунок 29 – Влияние продолжительности инкубирования на эффективность процесса обеззараживания воды от бактерий *E.coli*
 1 – исходное хемосорбционное волокно
 2 – хемосорбционное волокно, содержащее ионы серебра

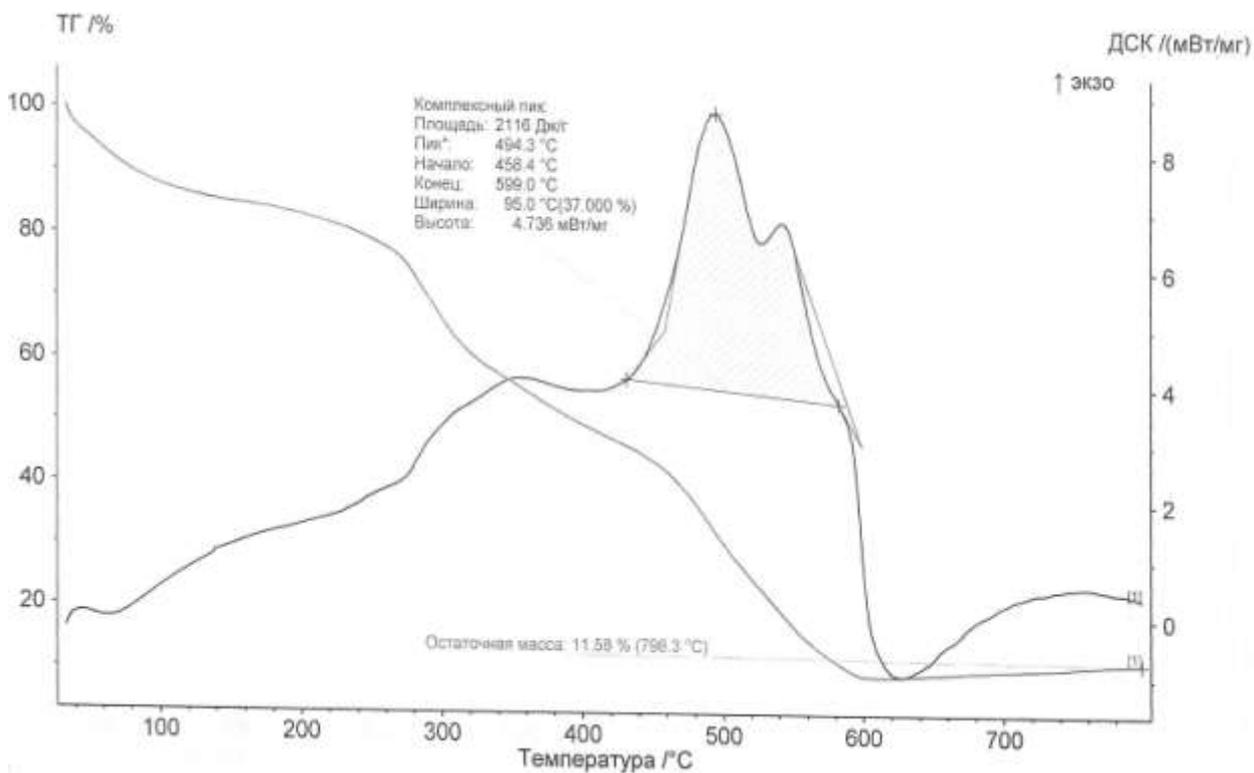


а)

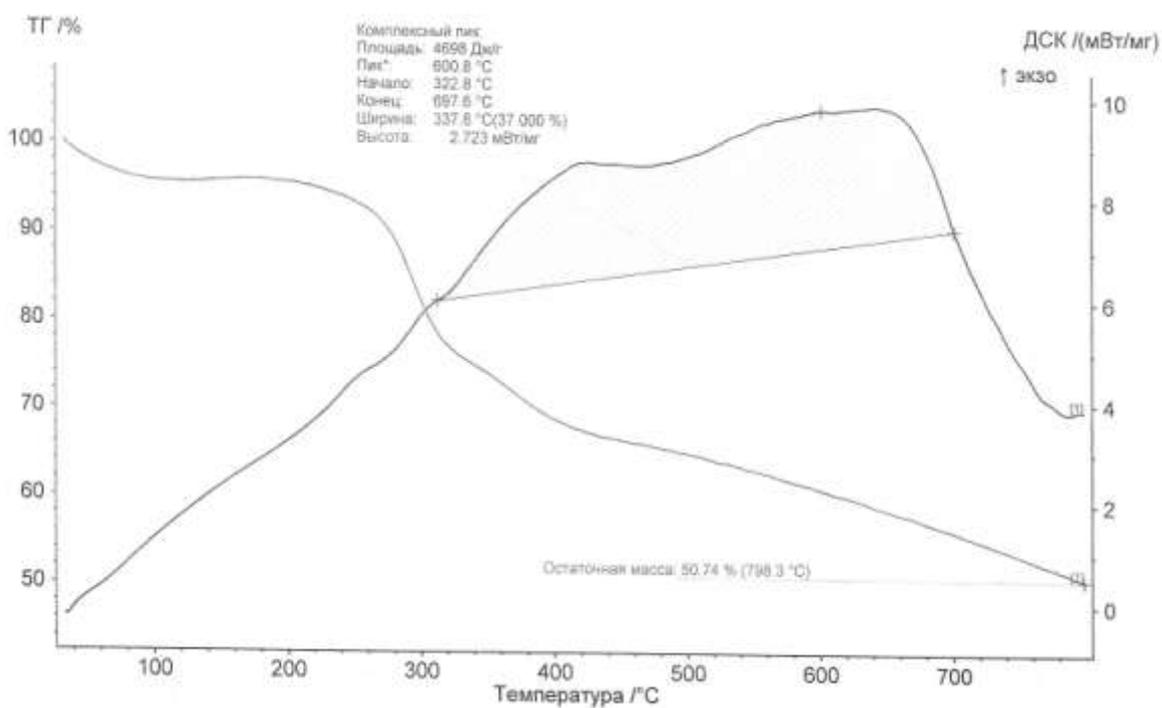


б)

Рисунок 30 – Кривые ТГ и ДСК гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна, содержащего тиаמידные группы (Прибор STA 449F3 Jupiter фирмы NETZSCH)
 а – воздух; б - аргон



а)



б)

Рисунок 31 – Кривые ТГ и ДСК гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна, содержащего тиаомидные группы, после сорбции ионов серебра а – воздух; б – аргон

Таким образом, проведенные исследования, показали высокую эффективность гидратцеллюлозного хемосорбционного волокна, содержащего тиоамидные группы, в процессе сорбции ионов серебра и возможность создания на его основе волокнистых фильтров с антибактериальными свойствами, что расширяет области применения хемосорбционного волокна.

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 поликапроамидным волокном, содержащим координационноактивные третичные аминогруппы. Определены основные кинетические, концентрационные 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 *Escherichia coli*. 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 агломерации 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.

Литература

- 1 Зверев М.П., Абдулхакова З.З. Волокнистые хемосорбенты. – М.: Народный учитель, 2001. -176 с.
- 2 Зверев М.П. Хемосорбционные волокна – материалы для защиты среды обитания от твердых выбросов // Экология и промышленность России. -1997. -№4. –С.35-38.
- 3 Дружинина Т.В. Сорбционно-активные полимерные материалы на основе модифицированных волокон // Хим.волокна. -2012. -№4. –С.4-10.
- 4 Дружинина Т.В. Получение и свойства хемосорбционных волокон: Учебное пособие. – М.: МГУДТ, 2013. -52с.
- 5 Буринский С.В. Свойства и области применения окислительно-восстановительных и ионообменных волокон, материалов на их основе. – СПб.: СПГУТД, 2009. -127с.
- 6 Зверев М.П. Волокнистые хемосорбенты – материал для защиты окружающей среды // Хим. волокна. -2002. -№6. –С.67-74.
- 7 Илларионов И.Н., Довбий Е.В., Зверев М.П. О взаимодействии волокна «НИТРОН» с гидразингидратом // ЖПХ. -1995. №2. –С.312-315.
- 8 Буринский С.В. Нетканые реакционноспособные материалы // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. -2008. -№2. –С.70-73.
- 9 Румынская И.Г., Агранова С.А., Романова Е.П. Автоингибирование щелочного гидролиза полиакрилонитрила // Высокомолек. соед. –Сер. Б. –Т.42. -2000. -№8. –С.1424-1428.
- 10 Щелочной гидролиз нитрильных групп гидразидированного волокна нитрон / Бараш А.Н., Костина Т.Ф., Егоров К.К., Зверев М.П., Литовченко Г.Д. // Хим. волокна. -1988. -№3. –С.7-8.

- 11 Pulat Mehlika, Isakosa Ceyhan. Chemikally induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fabers // J. Appl. Polym. Sci. –2006. -№3.– P.-2343-2347.
- 12 Shalaby S.E., Al-Balakocy N.G, El-Oga S.M.Abo. Graft copolymerization of glycidylmethacrylate onto modified nylon – 6 fibers// J. Appl. Polym. Sci. -2006. -№3. –P.613-618.
- 13 Zahran M.K., Rehan M.F. Grafting of acrylic acid onto flax fibers used Mn (IV)- citric acid redox system// J. Appl. Polym. Sci. –2006. -№3. –P.3028-3036.
- 14 Биккуллова А.Р., Дружинина Т.В., Абронин И.А. Закономерности гетерофазной радикальной прививочной полимеризации метилметакрилата к полимерным волокнам // Хим. волокна. -2005. - №1. –С.19-23.
- 15 Базунова М.В., Колесов С.В., Корсаков А.В. Получение ионообменного волокна на основе отходов полипропилена, модифицированных привитой полиакриловой кислотой // ЖПХ. -2006. –Т.79. -№5. –С.365-367.
- 16 Лавинкова И.В., Желтобрюхов В.Ф., Лябин М.П. Ионообменные материалы на основе поликапроамида // Хим. волокна. -2014. -№6. – С.24-27.
- 17 Дружинина Т.В., Биккуллова А.Р. Особенности кинетики прививочной полимеризации к поверхности ориентированного поликапроамида // Хим.волокна. -2006. -№5. –С.21-24.
- 18 Дружинина Т.В., Назарьина Л.А. Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров: получение и свойства // Хим. волокна. -1999. - №4. -С.8-16.
- 19 Дружинина Т.В., Абронин И.А., Биккуллова А.Р. Квантово-механический расчет энергетических характеристик прививочной полимеризации метилметакрилата к волокнообразующим полимерам // Хим. волокна. -2006. -№3. –С.15-18.

- 20 Биккуллова А.Р., Дружинина Т.В., Абронин И.А. Влияние энергетических характеристик полимеров на прививочную полимеризацию метилметакрилата / Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль – 2005), Москва, 2005, -С.167.
- 21 Кравчук Л.С., Радкевич В.З., Лысенко Г.Н. Влияние палладия на термодеструкцию волокнистого сульфокатионита Фибан К-1 // Хим. волокна. -2003. -№2. -С.40-43.
- 22 Новые хемосорбционные волокна для сорбции ионов металлов и кислых газов / Дружинина Т.В., Кобраков К.И., Абалдуева Е.В., Жигалов И.Б. // БЖД. -2004. -№11. -С.31-34.
- 23 Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А., Лейко А.О. Получение и свойства хемосорбционного полиамидного волокна // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. -2009. -№2С. -С.40-43.
- 24 Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А. Закономерности получения сорбционно-активных аминогидроксипроизводных привитых сополимеров поликапроамида полиглицидилметакрилата // ЖПХ. - 2010. -Т.83. -№6. -С.996-1000.
- 25 Производные диазопирена – перспективные модификаторы для получения хемосорбционных волокнистых материалов / Цегельник О.А., Волянский О.В., Дружинина Т.В., Ковальчукова О.В., Кобраков К.И. // Хим. волокна. -2009. -№6. -С.3-6.
- 26 Плотников Д.П., Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А. Получение и свойства хемосорбционного поликапроамидного волокна для природоохранных систем // Успехи химии и химической технологии. - 2008. -№5. -С.56-59.
- 27 Galbraikh L.S., Druzhinina T.V., Kobrakov K.I. Graft copolymers as basic for fabrication of environmentally friendly fibrons chemosorbents //

- Proceedings of Higher Education institutions Textile Industry Technology. - 2009. -№3С(317). -С.45-48.
- 28 Дружинина Т.В., Епифанова Н.Ю., Ефремов Г.Н. Особенности кинетики процесса взаимодействия α -оксидных групп привитых сополимеров гидратцеллюлоза-полиглицидилметакрилат с тиомочевинной и тиоцианатом калия // ЖПХ. -2000. -Т.73. -№4. –С.647-652.
- 29 Кардаш К.В., Дружинина Т.В., Ефремов Г.И. Математическое описание кинетики макромолекулярной реакции взаимодействия оксирановых групп привитого сополимера поликапроамид-полиглицидилметакрилат с диаминами // Хим.волокна. -2002. -№5. –С.16-19.
- 30 Струганова М.А., Дружинина Т.В., Ефремов Г.И. Описание процесса получения хемосорбционного волокна на основе привитых сополимеров поликапроамида // Хим.волокна. -2004. -№3. –С.19-21.
- 31 Новые хемосорбционные полиамидные волокна, содержащие звенья ароматических и гетероциклических соединений / Дружинина Т.В., Жигалов И.Б., Струганова М.А., Ефремов Г.И., Кобраков К.И. // Хим.волокна. -2004. -№5. –С.34-36.
- 32 Дружинина Т.В., Ефремов Г.И., Струганова М.А. Математическое описание кинетики гетерофазной макромолекулярной реакции гидразидирования привитого полиглицидилметакрилата // ЖПХ. -2005. –Т.78. -№6. –С.1010-1015.
- 33 Струганова М.А., Дружинина Т.В., Ефремов Г.И. Математическая модель кинетики полимераналогичных превращений с использованием уравнения диффузии // Тезисы доклада XVII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», Кострома, 2004. –С.142-143.
- 34 Перспективы создания новых нанополимерных материалов «Поликон» / Кардаш М.М., Тюрин И.А., Терик Д.В., Олейник Д.В. // Хим.волокна. -2012. -№4. –С.43-49.

- 35 Кардаш М.М., Тюрин И.А. Разработка высокоэффективных хемосорбционных фильтров для очистки воды // Хим.волокна. -2010. - №4. –С.36-40.
- 36 Модификация материалов «Поликон К» ультрадисперсными неорганическими добавками / Кардаш М.М., Тюрин И.А., Терин Д.В., Олейник Д.В. // Хим.волокна. -2012. –№1. –С.7-9.
- 37 Effect of UHF modification on the properties of fibre fillers and cation-exchange fibre materials / Penkina N.A., Ustinova T.P., Shchelokova A.V., Maksimova I.V. // Fibre Chemistry. -2008. -P.40. -№1. –V.69-71.
- 38 Особенности синтеза модифицированного катионообменного волокнистого материала на основе базальтового волокна / Варюхин В.В., Розов Р.М., Устинова Т.П., Александров В.А., Пенкина Н.А. // Тезисы докладов Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва, 2014, -С.332.
- 39 Production of materials with sorption-active cyclam layer on polyvinyl chloride surface encapsulating cellulose matrix fibers / Morozova E.M., Tsivadze A.Y., Fridman A.Y., Sokolova N.P., Voloshchuk A.M., Petukhova G.A., Bardyshev I.I, Gorbunov A.M., Dorokhov A.V., Polyakova I.Y., Shapokhina O.P. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. -2001. –V.47. -№3. –P.313-319.
- 40 Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медляк Г.В., Сокол В.П., Филанчук Л.П., Солдатов В.С. // ЖПХ -2004. -Т. 77. -№ 2. -С.253-258.
- 41 Абалдуева Е.В., Дружинина Т.В. Извлечение ионов хрома и меди из водных растворов волокнистыми комплексами // Хим. технология. – 2005. –№12. –С.41-46.
- 42 Боровков Г.А., Монастырская В.И., Зволинский В.П. Доочистка промышленных сточных вод от ионов вольфрама и молибдена с

- использованием полимерных волокнистых сорбентов // ЖПХ – 1999. – Т.72. –№2. –С.251-258.
- 43 Буринский С.В., Туркин Е.И. Волокнистые сорбенты для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов // Хим. волокна. -2008. - №3. –С.23-26.
- 44 Зубарева Г.И., Гуринович А.В., Дегтев М.И. Способы очистки сточных вод от тяжелых металлов // Экология и промышленность России. -2008. №1. –С.18-20.
- 45 Зверев О.М. Исследование сорбционных и термокинетических свойств волокнистых хемосорбентов ВИОН и их применение для кондиционирования водных сред: Дис. ... канд. Хим. наук: 03.00.16 Москва, 2006, -133с.
- 46 Дружинина Т.В., Биккуллова А.Р. Сорбция ионов меди хемосорбционным полиамидным волокном, содержащим привитые цепи полиметакриловой кислоты // Хим. технология. -2007. –Т.8. -№4. –С.176-181.
- 47 Goskun Romazan, Soy Kan Gengiz. Lead (II) adsorption from aqueous solution by poly (ethylene terephthalate)-g-acrylamide fibers // J.Polym. Res. -2006. -№1. -P.-1-8.
- 48 Мисин В.М, Майоров Е.В. Метод очистки поверхностных стоков от ионов тяжелых металлов с использованием волокнистых хемосорбентов // Вода: химия и экология. -2010. -№8. –С.10-15.
- 49 Мисин В.М., Майоров Е.В. Применение волокнистых хемосорбентов для очистки ливневого стока от тяжелых металлов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. -2011. -№1. –С.47-57.
- 50 Особенности процесса сорбции анионов хрома (VI) волокнистыми хемосорбентами Вион / Зверев М.П., Зверев О.М., Абдулхакова З.З., Половихина Л.А., Довбий Е.В., Сильгенков Д.Г. // ЖПХ. -2007. -№4. – С.575-578.

- 51 Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медяк Г.В., Сокол В.П., Филанчук Л.П., Солдатов В.С. // ЖПХ. -2004. –Т.77. -№2. –С.253-258.
- 52 Дружинина Т.В., Смоленская Л.М., Струганова М.А. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминосодержащим хемосорбционным полиамидным волокном // ЖПХ. -2003. -№12. - С.1976-1980.
- 53 Буринский С.В. Синтез и исследование волокон для сорбции ионов Cr (VI) // Дизайн. Материалы. Технология. -2011. –Т.5. -№20. –С.29-33.
- 54 Получение и сорбционные свойства волокнистого сорбента на основе хитизана / Сараева Е.Ю., Успенский С.А., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. // Тезисы докладов VIII Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», Москва, 2008, -С.94.
- 55 Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амодоксимными и гидразидаминовыми группами / Мясоедова Г.В., Никошина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В. // ЖАХ. -2000. -№6. -С.611-615.
- 56 Абалдуева Е.В., Дружинина Т.В. Сорбция тяжелых металлов хемосорбционным полиамидным волокном // Хим. волокна. -2004. - №1. -С.28-30.
- 57 Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А. Закономерности сорбции ионов меди аминогидроксилсодержащим волокнистым комплекситом // ЖПХ. - 2012. -№7. –С.1073-1078
- 58 Исследование процессов сорбции ионов никеля и кадмия из водных растворов комплекситом на основе полиамидного волокна / Килюшик Ю.А., Смоленская Л.И., Лейко А.О., Дружинина Т.В. // Хим. волокна. - 2011. -№5. –С.48-52.

- 59 Плотников Д.П., Дружинина Т.В., Костиков С.Ю. Сорбция ионов свинца поликапроамидным хемосорбционным волокном // Хим. технология. -2005. -№3. -С.34-37.
- 60 Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Беляев А.Н. Комплексообразование платины (II) и (IV) в процессе сорбции тетрахлорплатинат-ионов азотсодержащим волокнистым сорбентом ГЛИПАН-А // ЖПХ. -1999. - №4. -С.580-586.
- 61 Дружинина Т.В., Абалдуева Е.В., Струганова М.А. Влияние химической природы и структуры полимерной матрицы аминосодержащих хемосорбционных волокон комплексообразование с ионами меди // ЖПХ. -2006. -№11. -С.1883-1889
- 62 Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А. Хелатные полимерные реагенты. Алматы; Галым,1998. -247С.
- 63 Влияние структуры анионита на процесс комплексообразования с ионами переходных металлов / Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Искаков Р.А., Никитина А.И. // ЖПХ. -2003. -№2. -С.216-219.
- 64 Абалдуева Е.В., Дружинина Т.В. Извлечение ионов хрома и меди из водных растворов волокнистыми комплексами // Хим. технология. - 2005. -№12. -С.41-46.
- 65 Дружинина Т.В., Биккуллова А.Р. Сорбция ионов меди хемосорбционным полиамидным волокном с привитыми цепями полиметакриловой кислоты // Хим. технология. -2007. -№4. -С.176-181.
- 66 Дружинина Т.В., Биккуллова А.Р., Булгаков И.А. Получение и свойства волокнистого катионита на основе полиамидного волокна // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности // (Дни науки -2006), С.-Петербург, 2006. –С.194-195.
- 67 Дружинина Т.В., Биккуллова А.Р. Исследование процесса комплексообразования меди с лигандами полимерного сорбента в

- твердой фазе // Тезисы устных и стендовых докладов Четвертой Международной Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку», Москва, 2007. –Т.2., -С.60.
- 68 Зверев О.М., Абдулхакова З.З. Очистка питьевой воды волокнистыми сорбентами // Техника и технология. -2006. №1. –С.66-69.
- 69 Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972, 534 с.
- 70 Капылова В.Д., Зверев О.М., Перегудов Ю.С. Термокинетика сорбции Zn(II) карбоксилсодержащим веществом Вион КН-1 // Хим. волокна. - 2006. -№2. -С.59-61.
- 71 Мирошник Л.В., Коровникова И.И. Ионообменные, сольватационные и кислотные свойства комплексита на основе волокна полиакрилнитрила в смесях вода-диоксан // ЖПХ. -2000. -№1. -С.42-47.
- 72 Рагимли М.А., Нуриев А.Н. Сорбция урана из карбонатсодержащих растворов карбоксилированным волокнистым сорбентом // Конденсированные среды и межфазные границы. -2013. -Т.15. -№4. - С.438-445.
- 73 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, -2000. -672 с.
- 74 Баллюзек Ф.В., Куркаев А.С., Сквирский В.Я. Лечебное серебро: медицинские нанотехнологии. - СПб.: На страже Родины, -2006.- 95 с.
- 75 Баллюзек Ф.В., Куркаев А.С., Сентле Л. Нанотехнологии для медицины. - СПб.: Сезам-Принт, -2008. -103 с.
- 76 Попель А.А., Константинова Н.А., Боос Г.А. Устойчивость этилендиаминового комплекса серебра $[Ag(en)]^+$ в водно – ацетоновых и водно – этанольных растворах // Химия и химическая технология. – 1977. – Т.20. - №5. – С.854 – 856.
- 77 Сорбционные свойства комплексообразующего сорбента бис-1,3,5-дифтазиан-5-ил-этана по отношению к палладию, серебру и ртути /

- Анпилогова Г.А., Ахмадиев Н.С., Хабибуллина Г.Р., Ахметова В.Р. // ЖПХ. –Т.84. –2011. -№5. –С. 756 – 761.
- 78 Васильев В.П. Аналитическая химия. – ч.1. – М: Высшая шк.. – 1989. - 320с.
- 79 Atia Asem A., Donia Ahmed M., Yousif Ahmed M. Comparative study of the recovery of silver (I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate // J. Appl. Polym. Sci. -2005. -97. -№3. –С.806-812.
- 80 Патент № 2266342 (РФ) МПК 7С 22В 11/00 А, 7С 22В 3/24В. Способ отдельного получения золота и серебра из растворов / Даниленко Н.В., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Качин С.В.. -№2004117521/02; Заявлено 08.06.2004; Оpubл. 20.12.2005.
- 81 Безрукова Ж.Н. Разработка процесса и технологии извлечения серебра из растворов биосорбентами: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата техн. наук. -2006. -24с.
- 82 Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами // Изв. вузов. Цветная металлургия. -2006. -№2. –С.32-40.
- 83 Прогноз и управление процессом биосорбции серебра / Стрижко Л.С., Криводубский О.А., Газимов Р.Т., Безрукова Ж.Н., Захарова В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. -2006. -№6. –С.47-52.
- 84 Разработка математической модели и управления извлечения серебра биосорбентами / Криводубский О.А., Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н., Газимов Р.Т. // Тезисы докладов на 9-й международной конференции «Моделирование, идентификация, синтез систем управления». п.Канака, Украина, 16-23 сентября 2006г.
- 85 Безрукова Ж.Н., Захарова В.И., Стрижко Л.С. Новые сорбенты для извлечения серебра // Тезисы доклада Международной научно-практической конференции «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота», Красноярск, июль 2006г.

- 86 Некоторые особенности процессов получения серебросодержащих углеродных материалов / Житенева Д.А., Свердлов Н.И., Михалчан А.А., Асташко О.В. // ЖПХ. –2010. -№5. –С.42 – 45.
- 87 Применение углеродных сорбентов для извлечения ионов серебра из растворов и пульп / Афолина Т.Ю., Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Сырых Ю.С. // Журнал физической химии. -2007, -Т.81., -№3., -С.432-437.
- 88 Афолина Т.Ю. Извлечение ионов серебра из водных растворов новыми углеродными сорбентами: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата техн. наук.-2009.-18с.
- 89 Кинетика и математическое моделирование сорбционного извлечения серебра на углеродных сорбентах / Афолина Т.Ю., Дударев В.И., Москаева Н.Ю., Сырых Ю.С., Кудрявцева Е.В. // Цветные металлы. - 2008. -№4. –С.46-48.
- 90 Мурадова Н.Ш., Кольцова Т.С. Структура и свойства вискеризованных углеродных материалов // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. -2011. -Т.12. -№2. -С.72-76.
- 91 Серебросодержащие антимикробные материалы на основе углеродных и поливинилиденфторидных волокон / Жуковский В.А., Хохлова В.А., Анушенко Т.Ю., Асташкина О.В. // Рос. Хим. Ж. -2011 -№3. -С.24-27.
- 92 In situ preparation, electrospinning, and characterization of polyacrylonitrile nanofibers containing silver nanoparticles / Sichani G., Naddaf, Morshed M., Amirnasr M., Abedi D. // J.Appl. Polym. Sci. - 2010. –V.116. -№2.–P. 1-3.
- 93 Bactericidal efficiency of silver nanoparticles deposited onto radio frequency plasma pretreated polyester fabrics / Ilic Vesna, Saponjic Zoran, Vodnik Vesna, Lazovic Sasa, Dimitrijevic Suzana, Jovancic Petar, Nedeljkovic Jovan M., Radetic Maja. // Ind. and Eng. Chem Res. 2010. - V. 49.- № 16.- P.7287-7293. РЖ. Хим. 11.12 – 19Ф.262.

- 94 Hu Fan Hong, Sunghoon Jeong. Effect of nano sized silver on electro-spun nylon-6 fiber // J. Nanosci.NanotechnoL. - 2011.-V.11.-№ 1.-P. 372-376.
- 95 Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. // Вестник МГУ. Сер. Химия. -2001. -Т.42. -№ 5. -С.332-338.
- 96 Кильдеева Н.Р., Серцова А.А., Михайлов С.Н. Формирование наноразмерных слоев серебра на хитозансодержащих поверхностях // Вестник МГТУ. -2012. -С.54-58.
- 97 Nanjing ligong daxue хuebao. Ziran kexue ban / Zhang Li, Zhuo Xin, Wang Cong, Wang Shao-hua. // J. Nanjing Univ. Sci. and Technol.Natur. Sci. - 2010. V.- 34. - №4. P.553-559. РЖ. Хим. 11.10 – 19Ф. 133.
- 98 Наночастицы серебра на волокнах и пленках фиброина шелка Bombyx mori / Сашина Е.С., Дубкова О.И., Новоселов Н.П., Goralsky J.J., Szykowska M.I., Lesniewska E., Maniukiewicz W, Strobin G. // ЖПХ. - 2009. –Т.82. -№6. –С.974-980.
- 99 Антибактериальные волокна шелка с наночастицами серебра / Сашина Е.С., Дубкова О.И., Горальский Я.Я., Шинковская М.И. // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2008. -№1. –С.94-97
- 100 Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Сорбция и восстановление ионов серебра на волокне натурального шелка BOMBYX MORI // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. -2010. -№16. -С.195-201.
- 101 Патент №2402655 РФ, МПК D06M11/01, D06M11/65, D06M101/12. Способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера / Сашина Е.С., Дубкова О.И., Новоселов Н.П. -№2009102577/05; Заявлено 26.01.2009; Опубл. 27.10.2010.
- 102 Тец В.В. Микроорганизмы и антибиотики. Сепсис. - СПб.: Эскулап, - 2003. -153с.

- 103 Исследование возможности создания содержащих наносеребро синтетических волокон и нитей с пролонгированной биоактивностью / Аришина И.В., Родионова Т.Э., Анненкова Н.Г., Сосин А.Н., Андреева Т.И. // Пластические массы. -2011. -№4. -С.48-50.
- 104 Cappella B, Dietler G, Force-distance curves by atomic force microscopy // Surface Science Reports. -1999. -№1. -Р.34
- 105 Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии // Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Российская академия наук, Институт физики микроструктур.- Нижний Новгород. -2004. -110с.
- 106 Ровенькова Е.А. Планирование эксперимента в производстве химических волокон.- М.:Химия, 1977. - 176 с.
- 107 Куделко Ю.Н., Дружинина Т.В. Эффективный способ очистки водных сред от ионов меди // Научный технический сборник ВТУ. -2013. - Выпуск 24. -С.155-165.
- 108 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.
- 109 Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов - М.: Наука, 1972.- 240с.
- 110 Килюшик Ю.А. Получение и свойства волконистых комплекситов. – Автореферат Дисс. ...канд.хим.наук. –М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2010. – 16с.
- 111 Исследование кислотно-основных свойств хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров методом потенциометрического титрования / Струганова М.А., Кардаш К.В., Новиков А.В., Дружинина Т.В. // Хим. волокна. -2001. -№5. –С.52-56.

- 112 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н., Килюшик Ю.А. Исследование процесса сорбции ионов меди волокнистым хемосорбентом Полан // Хим. технология. -2012. -№3. –С.167-173.
- 113 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.
- 114 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В., Плотников Д.П. Сравнительная эффективность аминоксодержащих 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.
- 115 Плотников Д.П. Сорбционные свойства комплексообразующих полиамидных волокнистых материалов: Дисс. ...к.х.н. -М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2009. -134 с.
- 116 Патент №25244038 РФ, МПК С22В 11/00, С22В 3/24. Способ извлечения ионов серебра из низкоконцентрированных растворов азотнокислого серебра / Ю.Н. Кудёлко, Л.С. Гальбрайх, Т.В. Дружинина, Н.М. Кудёлко. –№2013140345/02; Заявлено 02.09.2013; Оpubл. 27.07.2014
- 117 Кудёлко Ю.Н., Дружинина Т.В. Исследование сорбции ионов серебра аминоксодержащим хемосорбционным волокном // Сборник материалов III Международной конференции по химии и химической технологии, город Ереван, 16-20 сентября. -2013, -С.571.

- 118 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н., Кильошик 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.
- 119 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.
- 120 Дружинина Т.В., Кудёлко Ю.Н. Сорбция ионов серебра модифицированным гидратцеллюлозным волокном, содержащим функционально-активные тиоамидные группы // Хим. волокна. -2015. -№1. –С.44-51.
- 121 Сорбция серебра (I) кремнийорганическим полимером поли[N-(3-силсесквиоксанил-пропил)тиоацетамидом] / Кириллов А.И. , Панежда Е.В. , Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. // ЖПХ. -2000. -Т.73, -№3. -С.520-521.
- 122 Роговин З.А., Гальбрайх Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979. -205 с.
- 123 Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. –М.: Мир, 1965. -216с.
- 124 Сорбция воды привитыми сополимерами поликапроамида и полиглицидилметакрилата / Разумовский Л.П., Мосина Н.Ю., Дружинина Т.В., Заиков В.Г., Гальбрайх Л.С. // ЖПХ. -1991. –Т.64. - №11. –С.2373-2378.
- 125 Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Вологжанина А.В. Молекулярные комплексы хлоридов и бромидов кобальта (II) и цинка (II) с пиперидин-1-ил диметилкарбамодитиоатом (L). Кристаллические структуры L и [ZnLBr₂]. ЖНХ. -2011. –Т.56. -№2. –С.222-227.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

**ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
«ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В ГОРОДЕ МОСКВЕ»
В СЕВЕРО-ВОСТОЧНОМ АДМИНИСТРАТИВНОМ ОКРУГЕ Г. МОСКВЫ**
129327, г. Москва, ул. Летчика Бабушкина, д. 19/1 тел. (495)-471-21-44, факс (495)-471-46-92
наименование филиала, адрес, телефон, факс, испытательный центр, Государственный реестр №

**ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ЦЕНТР
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ**

Аттестат аккредитации в Системе аккредитации лабораторий, осуществляющих санитарно-эпидемиологические исследования, испытания № ГСЭН.RU.ЦОА.021 от 28 октября 2011 г. до 28 октября 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель руководителя
испытательного лабораторного центра в
ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в
городе Москве» по факсу в СВАО
города Москвы



О.П.Самарина

**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ (ИССЛЕДОВАНИЙ)**

№ 753 от 2 марта 2015 г.

1. Код образца (пробы): 20.15.753 1/м
2. Наименование предприятия, организации (заявитель): Куделко Ю.Н.
3. Юридический адрес: г. Москва, Ботайский пр., д. 13, кв. 25
4. Наименование образца (пробы): Вода дистиллированная
5. Место отбора: химическая лаборатория г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1
6. Время и дата отбора: 25.02.2015 10:40
Ф.И.О., должности: Куделко Ю.Н.
Доставлен в ЦЛ: 25.02.2015
7. Дополнительные сведения: Договор № б/н
8. Технические регламенты, нормативные документы, устанавливающие требования к продукции: МУК 4.2.1018-01 "Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды."

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ (ИССЛЕДОВАНИЙ)

№№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ					
Образец поступил 25.02.2015					
внутрилабораторный номер образца (пробы) 753 - 62					
дата начала испытаний 25.02.2015 дата выдачи результата 02.03.2015 11:19					
1	Общие колиформные бактерии	КОЕ/мл	обнаружено в 50 КОЕ/мл	Не допускается в 50 КОЕ/мл	МУК 4.2.1018-01
2	Термотолерантные колиформные бактерии	КОЕ/мл	обнаружено в 50 КОЕ/мл	Не допускается в 50 КОЕ/мл	МУК 4.2.1018-01
ФИО лица, ответственного за проведение испытаний: Миркулова Л. С., врач-бактериолог					

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Челнокова О. С. оператор

Протокол № 753 рассчитан 02.03.2015

Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения ИЛЦ
Результаты протокола распространяются только на предоставленный образец (пробу)

стр. 1 из 2



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

**ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
«ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В ГОРОДЕ МОСКВЕ»
В СЕВЕРО-ВОСТОЧНОМ АДМИНИСТРАТИВНОМ ОКРУГЕ Г. МОСКВЫ**
129327, г. Москва, ул. Лётчика Бабушкина, д. 19/1 тел. (495)-471-21-44, факс (495)-471-46-92
наименование филиала, адрес, телефон, факс, испытательный центр, Государственный реестр №

**ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ЦЕНТР
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ**

Аттестат аккредитации в Системе аккредитации лабораторий, осуществляющих санитарно-эпидемиологические исследования, испытания № ГСЭН.РУ.ЦОА.021 от 28 октября 2011 г. до 28 октября 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель руководителя
испытательного лабораторного центра в
ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в
городе Москве» по филиалу в СВАО
города Москвы



О.П.Самарина

**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ (ИССЛЕДОВАНИЙ)**

№ 755 от 2 марта 2015 г.

1. Код образца (проба): 20.15.755 1/м
2. Наименование предприятия, организации (заявитель): Куделко Ю.Н.
3. Юридический адрес: г. Москва, Ботайский пр., д. 13, кв. 25
4. Наименование образца (проба): Вода дистиллированная
5. Место отбора: химическая лаборатория г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1
6. Время и дата отбора: 25.02.2015 10:40
Ф.И.О., должность: Куделко Ю.Н.
Доставлен в ИЛЦ: 25.02.2015
7. Дополнительные сведения: Договор № б/н
8. Технические регламенты, нормативные документы, устанавливающие требования к продукции: МУК 4.2.1018-01 "Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды."

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ (ИССЛЕДОВАНИЙ)

№№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	ИД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ					
Образец поступил 25.02.2015 внутрилабораторный номер образца (проба) 755 - 63 дата начала испытаний 25.02.2015 дата выдачи результата 02.03.2015 11:19					
1	Общие колиформные бактерии	КОЕ/мл	не обнаружено в 50 КОЕ/мл	Не допускается в 50 КОЕ/мл	МУК 4.2.1018-01
2	Термотолерантные колиформные бактерии	КОЕ/мл	не обнаружено в 50 КОЕ/мл	Не допускается в 50 КОЕ/мл	МУК 4.2.1018-01
ФИО лица, ответственного за проведение испытаний: Мирзюлова Л. С., врач-бактериолог					

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Челнокова О. С. оператор

Протокол № 755 распечатан 02.03.2015

Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения ИЛЦ.
Результаты протокола распространяются только на предоставленный образец (пробу)

стр. 1 из 2