ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 678.742.3–48:547.391.1:678.7.04
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-192-202

Поступила в редакцию 08.05.2024
Received 08.05.2024

Л. М. Пригожаева[1], Г. В. Медяк[1], А. А. Шункевич[1], А. П. Поликарпов[1], В. А. Огородников[2]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск
[2]Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Могилев

НОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ КАТИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДЫ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. Получены новые сшитые волокнистые карбоксильные катиониты ФИБАН методом прививочной сополимеризации к полипропиленовым штапельным волокнам акриловой кислоты и различных бифункциональных сомономеров (дивинилбензол – ДВБ, этиленгликольдиметакрилат – ЭГДМ, метиленбисакриламид – МБАА). Исследованы их сорбционные свойства к ионам тяжелых и цветных металлов Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} в динамическом режиме на модельных растворах. Все сшитые сорбенты по динамической активности к ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} до проскока 5 % от исходной концентрации превосходят волокнистые аналоги: ФИБАН Х-1, ФИБАН Х-2, ФИБАН К-6М, ФИБАН К-5, ВИОН КН-1. Наилучшим сшитым сорбентом по свинцу является волокно с ЭГДМ. Волокно с МБАА обладает повышенным сродством к катионам Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+}, которое возрастает с ростом степени сшивки МБАА. Исследования волокон методами Фурье ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, определение эквивалентного коэффициента влагоемкости материалов и бихроматной окисляемости водных вытяжек показало, что сшивание МБАА позволяет добиться стабильной структуры сорбента. Стабильность сшитой структуры в сочетании с высокой обменной емкостью (около 7 мэкв/г) и динамической активностью к катионам Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+}делают новый волокнистый карбоксильный сорбент с МБАА безопасным и перспективным для очистки питьевой воды.

Ключевые слова: волокнистые карбоксильные катиониты, бифункциональные сомономеры, цветные и тяжелые металлы, сорбция

Для цитирования. Новые волокнистые карбоксильные катиониты для извлечения из воды катионов цветных и тяжелых металлов / Л. М. Пригожаева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 192–202. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-192-202

L. M. Pryhazhayeva[1], G. V. Medyak[1], A. A. Shunkevich[1], A. P. Polikarpov[1], V. A. Ogorodnikov[2]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Mogilev, Belarus

NEW FIBROUS CARBOXYL CATION EXCHANGERS FOR SORPTION CATIONS OF HEAVY AND NON-FERROUS METALS FROM WATER

Abstract. New fibrous carboxyl cation exchangers FIBAN were synthesized by the method of graft copolymerization to polypropylene staple fibers of acrylic acid and various bifunctional comonomers (divinylbenzene – DVB, ethyleneglycoldimethacrylate – EGDM, methylene-bis-acrylamide – MBAA). Sorption properties of the fibers towards cations of heavy and non-ferrous metals (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+}) were studied on the model solutions in the dynamic regime. The dynamic activity of the crosslinked sorbents towards Cu^{2+} and Pb^{2+} ions is higher compared to fibrous analogues FIBAN X-1, FIBAN X-2, FIBAN K-6M, FIBAN K-5, VION KN-1. The best sorbent for lead ions between the crosslinked fibers is the fiber with EGDM. The fiber with MBAA has a higher affinity towards the cations of Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Ca^{2+}, which increases with the increasing of the degree of crosslinking by MBAA. Studying the fibers by the methods of Fourier-transform IR-spectroscopy, scanning electron microscopy, analyzing of the chemical oxygen demand in water extracts and determination of the equivalent moisture capacity coefficient coefficient demonstrated that the crosslinking by MBAA provides a stable structure of the sorbent. The high stability of the crosslinked structure combined with the high ion exchange capacity near 7 mEq/g and dynamic activity towards the cations of Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+} makes the fibrous carboxyl sorbent with MBAA safe and perspective for drinking water purification.

Keywords: fibrous carboxyl cation exchangers, bifunctional comonomers, non-ferrous heavy metals, sorption

For citation. Pryhazhayeva L. M., Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Ogorodnikov V. A. New fibrous carboxyl cation exchangers for sorption cations of heavy and non-ferrous metals from water. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2024, vol. 60, no. 3, pp. 192–202 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-192-202

Введение. В последние десятилетия для решения задач извлечения из воды ионов железа, цинка, марганца и других цветных и тяжелых металлов начали применять фильтры с картриджами из волокнистых сорбентов. В частности, хелатные иониты ФИБАН Х-1 и Х-2 на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с иминодиацетатными группами успешно используют для обезжелезивания воды на водозаборных станциях и в бытовых фильтрах картриджного типа для извлечения ионов марганца и тяжелых металлов [1].

В Институте физико-органической химии НАН Беларуси (ИФОХ) на основе ПАН волокна разработан новый аминокарбоксильный ионит ФИБАН К-6М с регулируемым набуханием в воде, который не уступает хелатным ионитам по сорбционным и механическим свойствам, получается из доступных реагентов и является недорогим среди аналогичной продукции [2]. Вместе с тем обменная емкость (ОЕ) перечисленных ионитов, как правило, не превышает 5 мэкв/г, поскольку более глубокая модификация ПАН и дальнейший рост ОЕ приводит к падению механической прочности волокон и непригодности их для текстильной переработки. Сорбционная емкость таких ионитов ограничена их обменной емкостью.

В ИФОХ также разработан способ получения карбоксильных ионитов с высокой обменной емкостью (до 7,5 мэкв/г) на основе полипропиленового (ПП) волокна ФИБАН К-4 с привитой полиакриловой кислотой (ПАК) [3]. Эти волокна отличаются повышенными значениями динамической сорбционной емкости по отношению к цветным и тяжелым металлам [4, 5] и имеют механические свойства, достаточные для переработки в различные текстильные формы. В то же время у этих катионитов есть недостаток прежде всего из-за их ограниченной механической стабильности при хранении даже без доступа света [6]. Кроме того, есть трудности использования этого катионита для очистки питьевой воды из-за повышенного содержания органических веществ в водных вытяжках волокон [7].

Цель настоящей работы состояла в исследовании сорбционно-десорбционных свойств новых карбоксильных катионитов на основе ПП волокна, отличающихся от ФИБАН К-4 повышенной стабильностью [7] и соответствием санитарно-гигиеническим нормативам для использования в системах подготовки питьевой воды [6].

Экспериментальная часть. *Объекты исследования.* Карбоксильные катиониты ФИБАН К-4 получали прививочной полимеризацией акриловой кислоты (АК) на промышленные волокна ПП текс 0,33 и длиной резки 65–75 мм, облученные γ-лучами ^{60}Co на воздухе (0,6 Гр/с, доза 50 кГр) [8]. С целью повышения химической стойкости привитых волокон и получения карбоксильных катионитов для питьевых фильтров в раствор добавляли бифункциональные сомономеры (БФС), которые выступали как сшивающие агенты: N,N-метиленбисакриламид (МБАА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМ) и дивинилбензол (ДВБ).

Санитарно-химические свойства воды анализировали в водных вытяжках образцов по бихроматной окисляемости [9, 10].

Статическую обменную емкость (СОЕ) по карбоксильным группам определяли титриметрическим методом [11].

Набухание образцов определяли в Н-форме (W_{H}) и Na-форме (W_{Na}) при 20 °С по разности масс сухого и набухшего образца после центрифугирования в течение 20 мин при 6 000 об/мин (2 185 g). Na-форма получена при выдерживании волокна до равновесного pH 11. K_W – эквивалентный коэффициент влагоемкости в ммоль воды на 1 ммоль карбоксильных групп сорбента – рассчитывали по данным определения набухания Н- и Na-форм волокон.

Сорбцию катионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} проводили в динамических условиях из модельного раствора, содержащего по 4×10^{-2} мэкв/л катионов меди, никеля, кобальта, свинца, кадмия и цинка на фоне 2,4 или 4,0 мэкв/л катионов кальция, что соответствует среднему уровню жесткости воды в Беларуси. Для исключения выпадения осадков сорбцию изучали при постоянном значении pH, равном 6, создаваемым с помощью ацетатного буфера. Высота сорбционного слоя в колонке с внутренним диаметром 1,2–1,4 см варьировалась от 3,5 до 5 см при плотности слоя сорбента 0,2 г/см^3. Скорость потока 6,5–9 см/мин обеспечивала время контакта сорбента с раствором в течение 24–71 с. Иониты испытывали в форме штапельного волокна. Температура сорбции – 20 °С. Содержание ионов металлов в растворе до и после сорбции определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре Varian AA-200.

Сорбцию цинка проводили из модельного раствора, имитирующего цинксодержащие сточные воды вискозных производств [12]: 30 мг/л цинка и 2 г/л сульфата натрия, 25 °С, pH рабочего раствора – 5,5, линейная скорость – 10 см/мин (время контакта 12 с), высота слоя сорбента – 2 см, диаметр колонки – 1,2 см. Волокна перед сорбцией приводили в равновесие с 1,5 М раствором сульфата натрия при pH 8,0. Содержание цинка определяли комплексонометрически с трилоном Б с относительной погрешностью 0,5 и 1 % при определении в низкоконцентрированных растворах (около 10 мг/дм^3).

Фурье ИК-спектры получали для твердых измельченных образцов волокон на спектрометре Nicolet Protége 460 FTIR spectrometer при спектральном разрешении 4 см$^{-1}$.

Изображения поверхности привитых волокон получены на растровом электронном микроскопе Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific) после предварительной подготовки образцов методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим напылением на образцы слоя золота 20 Å путем катодного распыления в вакуумной установке DSR1 (Nanostructured coatings Co., Иран).

Результаты и их обсуждение. Ранее было показано [6, 8], что использование БФС различной природы (ДВБ, ЭГДМ и МБАА) приводит к увеличению степени прививки и снижению количества гомополимера АК. При этом самые лучшие результаты дает МБАА. Установлено также влияние температуры синтеза на структуру и свойства привитых в присутствии БФС волокон: изменения в ИК-спектрах, снижение набухания в H- и Na-формах, улучшение санитарно-химических свойств, сохранение механической прочности и эластичности при длительном хранении материала [6].

В данной работе изучено влияние БФС на сорбционно-десорбционные свойства привитых волокон и относительную селективность сорбции различных катионов.

Фурье ИК-спектры привитых волокон (рис. 1) в зависимости от природы БФС имеют различия, которые сложно объяснить исходя только из различия ионообменной емкости по карбоксильным группам: снижение интенсивности полосы карбонильной группы при 1 716–1 719 см$^{-1}$ по сравнению с несшитыми волокнами.

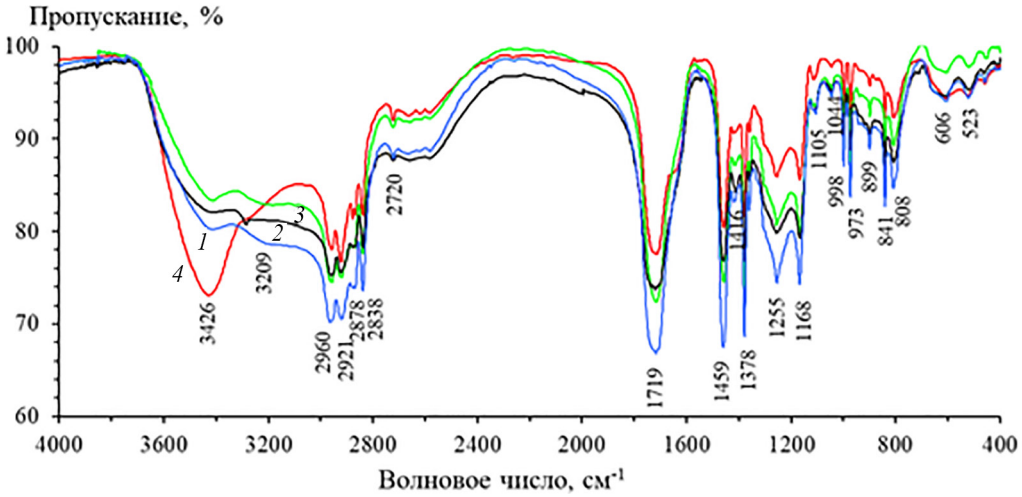


Рис. 1. Фурье ИК-спектры привитых ПП волокон в H-форме, полученных при 80 °С:
1 – без БФС, *2* – с ЭГДМ, *3* – с ДВБ, *4* – с МБАА

Fig. 1. Fourier IR spectra of the grafted PP fibers in H-form, obtained at 80 °C:
1 – without BFC, *2* – with EGDM, *3* – with DVB, *4* – with MBAA

Наибольшие отличия наблюдаются в случае сшивания МБАА, поскольку снижение интенсивности полосы карбонильной группы относительно несшитых волокон происходит, несмотря на повышение содержания карбоксильных групп в образце (табл. 1). Это говорит о влиянии БФС на характер взаимодействия карбоксильных групп между собой и с молекулами воды, что может привести к изменению кинетики и селективности сорбции катионов металлов.

Выходные кривые сорбции ионов металлов из модельного раствора 0,04 мэкв/л по Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+}, 2,4 мэкв/л Ca^{2+} при 20 °С и pH рабочего раствора 6, линейной скорости 6,5 см/мин и высоте слоя сорбента 5 см представлены на рис. 2.

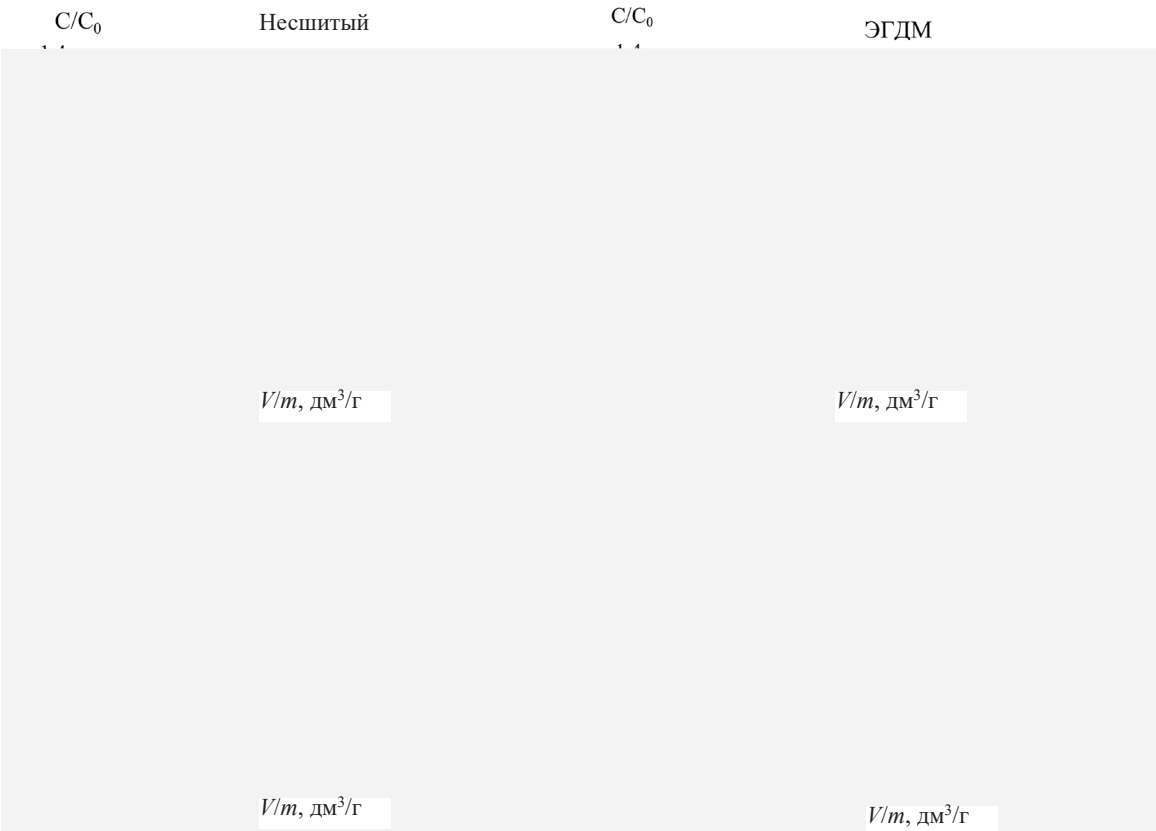


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов тяжелых и цветных металлов из модельного раствора на несшитых и сшитых привитых волокнах, синтезированных в присутствии бифункциональных сомономеров: ЭГДМ, ДВБ, МБАА

Fig. 2. Sorption output curves of heavy and non-ferrous metal cations from the model solution on the not crosslinked and crosslinked grafted fibers, synthesized at the presence of BFC: EGDM, DVB, MBAA

Данные по динамической активности, рассчитанные по выходным кривым сорбции, и некоторые свойства волокон представлены в табл. 1, в которой для сравнения приведены также сведения для волокон ФИБАН К-6, ФИБАН Х-1 и ФИБАН Х-2, проанализированных в близких условиях [1–5].

Сшивание БФС не оказывает влияния на динамическую активность до проскока 5 % от исходной концентрации ($ДА_{0,05}$) по ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} относительно несшитых волокон, а по ионам Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} $ДА_{0,05}$ снижается, что свидетельствует о снижении скорости сорбции в данном динамическом режиме. Важно отметить, что по ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} $ДА_{0,05}$ на сшитых сорбентах выше по сравнению с волокнистыми аналогами ФИБАН К-4: ФИБАН Х-1, ФИБАН Х-2, ФИБАН К-6М, ФИБАН К-5, ВИОН КН-1 [1–5].

Несмотря на то что ряд селективности по $ДА_{0,05}$ по катионам металлов на сшитых волокнах такой же, как на несшитых ($Co^{2+} \leq Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$), после пропускания 5 195 колоночных объемов модельного раствора при получении полных выходных кривых сорбции по Zn^{2+} и Cd^{2+} и достижении C/C_0 – 0,8–0,9 по Cu^{2+} и 0,4 – по Pb^{2+}, наблюдаются различия между сшитыми волокнами, свидетельствующие об изменении избирательности сорбции катионов металлов. Так, степени насыщения катионами металлов для волокон с МБАА выше по Ni^{2+} (на 34 %), Zn^{2+} (на 29 %), Cd^{2+} (на 49 %) и Ca^{2+} (на 35 %), и ниже по Cu^{2+} (на 17 %) и Pb^{2+} (на 25 %) по сравнению с волокнами, сшитыми ЭГДМ и ДВБ, не имеющими особых различий между собой.

Таблица 1. **Динамическая активность (ДА) карбоксильных волокон ФИБАН по катионам металлов**

Table 1. **The dynamic activity (DA) of carboxyl fibers FIBAN on metal cations**

ФИБАН (БФС), СОЕ, набухание	Динамическая активность по катионам металлов		Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}
ФИБАН К-4, несшитый	$ДА_{0,05}$	мг/г	1,16	1,40	4,84	42,4	32,1	> 150	
		мэкв/г	0,04	0,05	0,15	0,75	1,01	> 1,44	
		% от СОЕ	0,72	0,88	2,8	14	19	> 26	
5,4 мэкв/г	ДА, 5 195 *BV* по десорбции	мг/г	0,43	0,56	2,07	48,0	38,7	155,7	21,4
W_H 0,75 г/г		мэкв/г	0,02	0,02	0,06	0,85	1,22	1,50	1,07
W_{Na} 1,87 г/г		% от СОЕ	0,28	0,35	1,2	16	22	28	20
		$V_{0,05}/V_{рег}$	58	70	216	1 162	1 666	> 1 985	
ФИБАН К-4 (0,4 % ЭГДМ)	$ДА_{0,05}$	мг/г	1,29	1,35	4,4	26,7	24,8	118,2	
		мэкв/г	0,04	0,05	0,13	0,48	0,78	1,14	
		% от СОЕ	0,79	0,82	2,3	8,6	14	20	
5,6 мэкв/г	ДА, 5 195 *BV* по десорбции	мг/г	0,52	0,60	2,39	28,3	32,8	166,0	22,3
W_H 0,63 г/г		мэкв/г	0,02	0,02	0,07	0,50	1,03	1,60	1,11
W_{Na} 1,55 г/г		% от СОЕ	0,32	0,38	1,3	9,0	18	29	20
		$V_{0,05}/V_{рег}$	26	27	81	305	509	623	
ФИБАН К-4 (0,5 % МБАА)	$ДА_{0,05}$	мг/г	1,1	1,51	4,7	35	20,7	94,8	
		мэкв/г	0,04	0,05	0,14	0,62	0,65	0,92	
		% от СОЕ	0,61	0,84	2,3	10	11	15	
6,1 мэкв/г	ДА, 5 195 *BV* по десорбции	мг/г	0,73	0,90	3,69	46,0	28,6	142,6	32,6
W_H 0,64 г/г		мэкв/г	0,03	0,03	0,11	0,82	0,90	1,38	1,63
W_{Na} 1,43 г/г		% от СОЕ	0,41	0,51	1,8	14	15	23	27
		$V_{0,05}/V_{рег}$	27	35	102	467	529	628	
ФИБАН К-4 (0,4 % ДВБ)	$ДА_{0,05}$	мг/г	0,66	0,83	2,78	19,4	17	95,9	
		мэкв/г	0,02	0,03	0,09	0,34	0,54	0,93	
		% от СОЕ	0,47	0,60	1,8	7,3	12	20	
4,7 мэкв/г	ДА, 5 195 *BV* по десорбции	мг/г	0,41	0,51	2,13	25,6	27,0	154,3	18,6
W_H 0,50 г/г		мэкв/г	0,01	0,02	0,07	0,46	0,85	1,49	0,93
W_{Na} 1,03 г/г		% от СОЕ	0,30	0,36	1,4	9,8	18	32	20
		$V_{0,05}/V_{рег}$	15	17	52	233	427	531	
ФИБАН К-6 4,2 мэкв/г	$ДА_{0,05}$	мг/г	0	0	1,31	3,93	18,4	52,8	
W_H 0,89 г/г		мэкв/г	0	0	0,04	0,07	0,58	0,51	
W_{Na} 2,52 г/г		% от СОЕ	0	0	0,95	1,67	13,8	12,1	
ФИБАН Х-1 3,7 мэкв/г	$ДА_{0,05}$	мг/г	3,83	10,3	3,27	8,99	29,2	90,1	
W_H 0,60 г/г		мэкв/г	0,13	0,35	0,10	0,16	0,92	0,87	
W_{Na} 1,30 г/г		% от СОЕ	3,51	9,46	2,70	4,32	24,9	23,5	
ФИБАН Х-2 4,9 мэкв/г	$ДА_{0,05}$	мг/г	4,42	4,70	4,90	8,43	25,4	65,3	
		мэкв/г	0,15	0,16	0,15	0,15	0,80	0,63	
		% от СОЕ	3,06	3,27	3,06	3,06	16,3	12,9	

BV – число колоночных объемов; $ДА_{0,05}$ – ДА до проскока 5 % от исходной концентрации; ДА, 5 195 *BV* – ДА после пропускания 5 195 *BV* раствора; СОЕ – статическая обменная емкость по карбоксильным группам; W_H, W_{Na} – набухание в H- и Na-форме соответственно; $V_{0,05}/V_{рег}$ – отношение объема очищенной воды к объему регенерационного раствора.

Наблюдаемые отличия на волокнах с МБАА говорят о повышении сродства этого сорбента к катионам Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+}, поскольку в исследованном режиме сорбции они труднее вытесняются катионами Cu^{2+} и Pb^{2+}. Этот эффект нельзя объяснить только лишь снижением скорости сорбции по катионам Cu^{2+} и Pb^{2+} за счет снижения доступности ионообменных групп на сорбентах со сшитой структурой. Так, при использовании ДВБ образуется сшитая структура с наименьшим набуханием в H- и Na-формах относительно структур при сшивании ЭГДМ и МБАА. Однако степень насыщения сорбента с ДВБ катионом Pb^{2+} выше, чем на менее плотной структуре волокон с МБАА.

Важным условием эффективного использования волокон является их способность к регенерации. При регенерации привитых волокон 2 н HNO_3 при линейной скорости пропускания раствора 0,6 см/мин происходит полная десорбция поглощенных ионов металлов. Объем раствора HNO_3 для полной регенерации на волокнах с БФС в 2 раза выше, чем на несшитых волокнах. При этом объем раствора, необходимый для регенерации сшитых волокон, составляет 1–2,5 % от объема очищенной воды до проскока 5 % от исходной концентрации по цинку, кадмию, меди и свинцу. Это означает, что количество очищенной воды в сотни раз больше объема регенерационного раствора (табл. 1).

Повышение сродства к ионам цинка на сшитых волокнах нашло подтверждение при проведении сорбции на тех же образцах из модельного раствора, имитирующего цинксодержащие сточные воды вискозных производств (рис. 3): 30 мг/л цинка и 2 г/л сульфата натрия. Условия сорбции описаны в экспериментальной части.

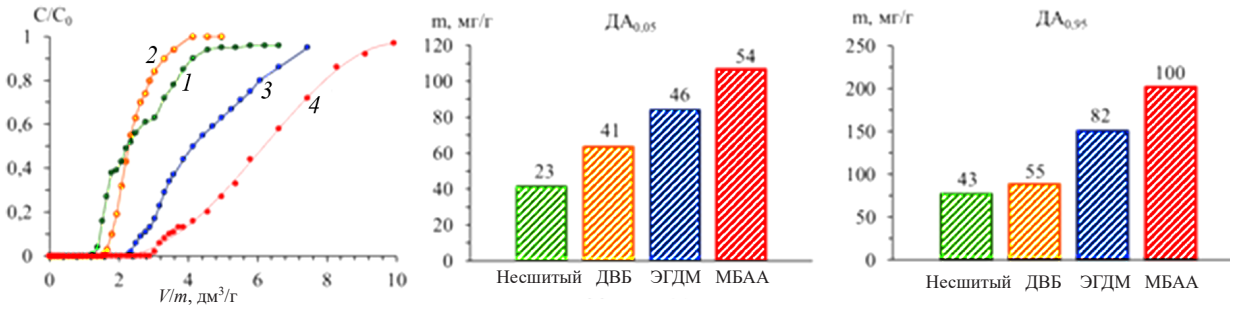


Рис. 3. Выходные кривые сорбции цинка из модельного раствора на сшитых привитых волокнах: *1* – несшитый, *2* – ДВБ, *3* – ЭГДМ, *4* – МБАА. На диаграммах ДА до проскока 5 % и 95 % от исходной концентрации. Степени насыщения сорбента в % от СОЕ указаны цифрами

Fig. 3. Sorption output curves of zinc cations from the model solution on the crosslinked grafted fibers: *1* – without BFC, *2* – with DVB, *3* – with EGDM, *4* – with MBAA. On the diagrams there are DA at 5 % and 95 % leakage of the initial concentration. The numbers above the columns – are the degrees of saturation of the sorbent by zinc ion in % from the SEC (static exchange capacity)

Для всех сшитых волокон $ДА_{0,05}$ по цинку возрастает: в 1,5 раза на волокнах с ДВБ, в 2 раза – с ЭГДМ, в 2,5 раза – с МБАА. При этом степень насыщения сорбента цинком при 5 с МБАА достигает 100 %. Таким образом, установлено повышение сродства к цинку при сшивании БФС, особенно при использовании МБАА.

При повышении содержания МБАА в мономерной смеси до 5 % в ИК-спектре появляется полоса деформационных колебаний N–H при 1 542 $см^{-1}$ [6]. По этим данным методом базовой линии установлена линейная зависимость оптической плотности при 1 542 $см^{-1}$ от мольного содержания МБАА в мономерной смеси с коэффициентом корреляции 0,9998 (рис. 4).

Учитывая, что значения констант сополимеризации АК и МБАА в кислой среде (20 °C, pH 2,00) составляют $r_1 = 2{,}0$ и $r_2 = 0{,}5$ [12], этот случай сополимеризации относится к так называемой идеальной сополимеризации при $r_1 \cdot r_2 = 1$, что позволяет рассчитать мольное содержание амидных групп в привитом сополимере ПАК-со-МБАА, используя соотношение [13]:

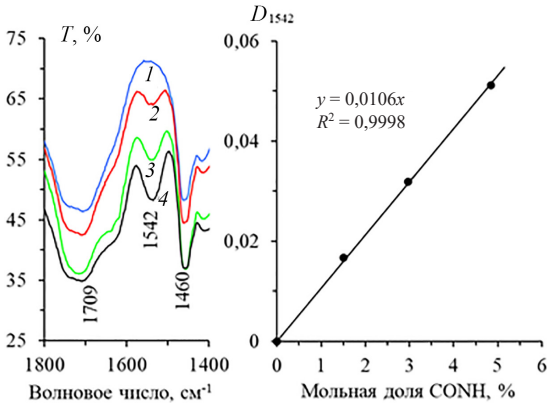


Рис. 4. Зависимость поглощения амидных групп при 1 542 $см^{-1}$ от мольного содержания амидных групп в привитом сополимере ПАК-со-МБАА, полученная по Фурье ИК-спектрам при 20 °C. Мольное содержание амидных групп (CONH) рассчитано по соотношению (1)

Fig. 4. The dependence of amide group absorption at 1 542 cm^{-1} from the molar content of amide group in the grafted copolymer PAA-co-MBAA as obtained from Fourier Fourier-transform IR spectra at 20 °C. The molar content of amide groups (CONH) was calculated based on the ratio (1)

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}, \quad (1)$$

где F_1 – мольная доля сомономера в сополимере, f_1 и f_2 – мольные доли сомономеров в исходной смеси мономеров, r_1 – коэффициент сополимеризации сомономера.

Расчеты по соотношению (1) для МБАА с $r_1 = 0{,}5$ при сополимеризации в кислой среде приводят к линейной зависимости $F_1(f_1)$ с коэффициентом корреляции $1 : F_1(f_1) = 0{,}51 f_1$ в интервале содержаний МБАА 0–5 мол.% от мономерной смеси. Это позволяет рассчитать содержание МБАА в привитом волокне и определять содержание МБАА методом ИК-спектроскопии в интервале 1–5 мол.% МБАА от АК.

По мере увеличения содержания МБАА в исходной мономерной смеси снижается набухание волокон в H- и Na-форме (табл. 2), и, соответственно, эквивалентный коэффициент влагоемкости также снижается, что будет сказываться на кинетике и селективности сорбции катионов тяжелых и цветных металлов.

Таблица 2. **Свойства привитых волокон с различным содержанием МБАА**

Table 2. **Properties of the grafted fibers at various MBAA content**

МБАА, мол.% от АК	СОЕ, мэкв/г	W_H, г/г	W_{Na}, г/г	K_W H-форма	K_W Na-форма	ХПК, мг О/л				
						0,6 н NaOH	ГОСТ [10]	Цикл «набухание – сушка» (H-форма)		
0	5,7	0,81	1,75	7,9	19,9	22	20	№	Несшитый	0,5 % МБАА
0,1	6,0	0,85	1,95	7,9	20,3	18	14	1	20	9
0,25	6,8	0,86	2,23	7,0	21,1	14	11	2	25	14
0,5	6,8	0,85	1,82	6,9	17,1	6	10	3	27	10
1,0	6,6	0,72	1,53	6,0	14,7	9	11	4	19	10
1,5	6,5	0,61	1,27	5,2	12,4	9	10	5	22	12

Условия синтеза привитых волокон: 25 °С, доза облучения 50 кГр, 0,58 Гр/с.
K_W – эквивалентный коэффициент влагоемкости, ммоль H_2O на 1 ммоль СООН групп.

Исследование сорбционных свойств привитых волокон с различной степенью сшивки (0,25 и 0,5 мол.% от АК) МБАА (табл. 3) при линейной скорости потока 9 см/мин и высоте слоя 3,5 см показало, что с ростом степени сшивки $ДА_{0,05}$ в мг/г по Ni^{2+} и Zn^{2+} увеличивается: по Ni^{2+} – в 1,5 раза при содержании МБАА 0,25 мол.% и в 2 раза при 0,5 мол.% МБАА; по Zn^{2+} – в 1,7 и 1,8 раза соответственно.

Значения $ДА_{0,05}$ по Cd^{2+} и Cu^{2+} близки для сшитых и несшитых волокон и составляют 0,42–0,52 мэкв/г, а по ионам Pb^{2+} снижаются на 30 % (0,25 мол.% МБАА) и на 37 % (0,5 мол.% МБАА).

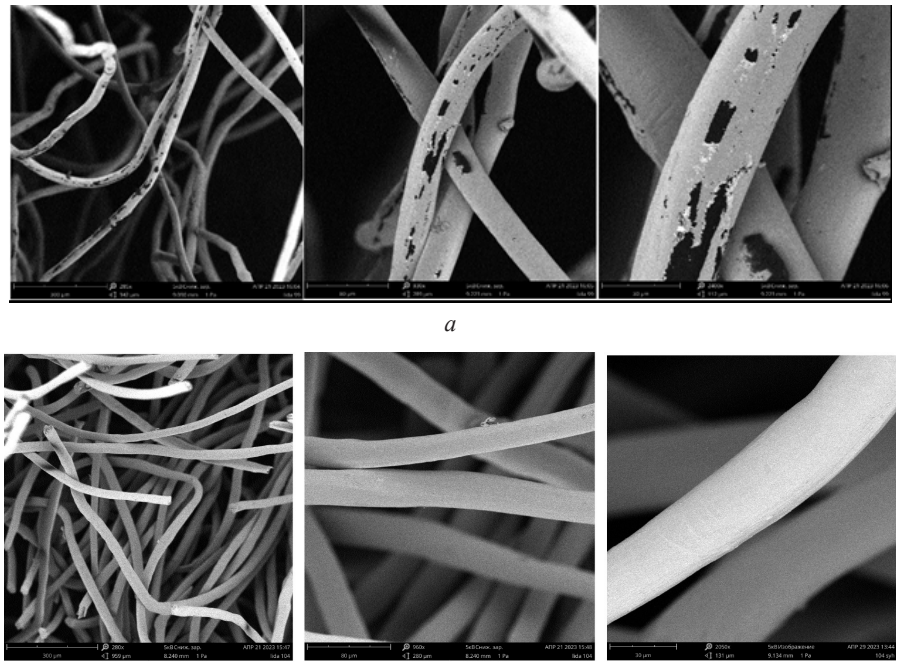
Степень насыщения сшитых сорбентов ионами металлов при проскоке 5 % от исходной концентрации по Ni^{2+} и Zn^{2+} выше, чем у несшитых волокон, и растет с ростом степени сшивки МБАА. По ионам Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} степень насыщения сшитых сорбентов ионами металлов при проскоке 5 % от исходной концентрации ниже, чем у несшитых волокон. При этом по Cd^{2+} степень насыщения с ростом степени сшивки МБАА растет, а по Cu^{2+} и Pb^{2+} – снижается. Это говорит о том, что сшивание МБАА повышает сродство сорбента к ионам Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} и снижает – к ионам Cu^{2+} и Pb^{2+}.

ДА сорбентов в мг/г по ионам Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+} после пропускания 9 300 колоночных объема модельного раствора возрастают по сравнению с несшитыми волокнами: по Ni^{2+} – в 2 раза (0,5 мол.% МБАА); по Zn^{2+} – в 7 раз (0,25 мол.% МБАА) и в 9 раз (0,5 мол.% МБАА); по Cd^{2+} – в 3,3 и в 4 раза соответственно; по Ca^{2+} – в 3,6 и 4,6 раза соответственно (табл. 3). Это говорит о возрастании сродства к Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+} привитых волокон с ростом степени сшивки МБАА. При этом по Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+} волокна с 0,5 мол.% МБАА превосходят другие волокнистые карбоксильные катиониты и полиамфолиты, исследованные в тех же условиях [1–5].

Таблица 3. **Динамическая активность (ДА) сшитых волокон с различным содержанием МБАА по катионам металлов**

Table 3. **The dynamic activity (DA) of the crosslinked fibers at various MBAA content on metal cations**

Волокна СОЕ, мэкв/г	Динамическая емкость по катионам металлов		Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}
ФИБАН К-4	$ДА_{0,05}$	мг/г	0,33	0,80	2,43	29,2	21,2	204,4	
		мэкв/г	0,01	0,03	0,07	0,52	0,67	1,97	
5,4 мэкв/г		% от СОЕ	0,26	0,64	1,8	12	16	47	
W_H 0,85 г/г	ДА, 9 300 *BV*	мг/г	0,17	0,90	0,66	8,82	30,1	267,2	9,05
W_{Na} 2,25 г/г		мэкв/г	0,01	0,03	0,02	0,16	0,95	2,58	0,45
		% от СОЕ	0,14	0,74	0,48	3,8	23	61	11
0,25 % МБАА	$ДА_{0,05}$	мг/г	1,32	1,21	4,15	23,4	20,5	142,9	
		мэкв/г	0,05	0,04	0,13	0,42	0,65	1,38	
6,8 мэкв/г		% от СОЕ	0,66	0,60	1,9	6,2	10	20	
W_H 0,86 г/г	ДА, 9 300 *BV*	мг/г	0,63	0,90	4,87	29,5	31,0	224,5	32,3
W_{Na} 2,23 г/г		мэкв/г	0,02	0,03	0,15	0,52	0,97	2,17	1,61
		% от СОЕ	0,31	0,46	2,2	7,6	14	32	24
0,5 % МБАА	$ДА_{0,05}$	мг/г	1,44	1,65	4,46	25,8	18,4	128,5	
		мэкв/г	0,05	0,06	0,14	0,46	0,58	1,24	
6,8 мэкв/г		% от СОЕ	0,72	0,82	2,1	6,8	8,5	18	
W_H 0,85 г/г	ДА, 9 300 *BV*	мг/г	1,02	1,95	5,85	36,4	37,5	228,3	41,5
W_{Na} 1,82 г/г		мэкв/г	0,04	0,07	0,18	0,65	1,18	2,20	2,07
		% от СОЕ	0,51	0,99	2,6	9,6	17	32	30



a

b

Рис. 5. СЭМ-изображения привитых волокон: несшитых (*a*) и в присутствии 1,5 % МБАА (*b*). Условия синтеза и хранения: 25 °С, доза облучения 50 кГр, мощность 0,58 Гр/с, хранение – при 15–30 °С 17 лет 5 месяцев в Н-форме в воздушно-сухом состоянии

Fig. 5. SEM images of the grafted fibers: without crosslinking (*a*) and in the presence of 1,5 % of MBAA (*b*). The synthesis and storage conditions: 25 °C, Dose 50 kGy, dose rate 0,6 Gy/sec, stored at 15–30 °C 17 years and 5 months in H-form in air dried state.

Известно, что использование небольших добавок БФС позволяет получать волокнистые карбоксильные катиониты, которые в отличие от несшитых аналогов по величине ХПК водных вытяжек соответствуют санитарно-химическим нормам ГОСТ к материалам, предназначенным

для очистки питьевой воды [9, 10]. Проведение отмывки привитых волокон с различной степенью сшивки МБАА в соответствии с рекомендациями [7] в максимально набухшем состоянии 0,6 н NaOH при 50 °C показало (см. табл. 2), что уже при содержании 0,25 мол.% МБАА можно получать стабильные волокнистые карбоксильные катиониты, удовлетворяющие санитарным нормам.

При испытании в цикле «набухание – сушка» в дистиллированной воде для волокон, синтезированных в присутствии 0,5 мол.% МБАА, сохраняются низкие величины ХПК в водных экстрактах около 10 мг О/л (см. табл. 2), что свидетельствует об образовании стабильной структуры. Несшитые волокна превышают предельно допустимую величину ХПК в водных вытяжках в 15 мг О/л, поэтому использование сшитых волокон перспективно для очистки питьевой воды.

Ранее также было установлено, что сшивание МБАА способствует повышению долговременной стабильности механической прочности и эластичности волокон [6], что имеет большое значение при эксплуатации этого сорбента. На СЭМ-снимках несшитых волокон, длительно хранившихся в Н-форме в воздушно-сухом состоянии, зафиксировано наличие неоднородностей, по форме напоминающих микротрещины и микрополости, которые отсутствуют на поверхности сшитых МБАА волокон (рис. 5). Это говорит о том, что сшивание позволяет стабилизировать структуру привитого сополимера ПАК-со-МБАА.

Заключение. Исследование сорбционных свойств новых волокнистых карбоксильных катионитов на основе полипропилена с привитой акриловой кислотой и бифункциональными сомономерами (ЭГДМ, ДВБ и МБАА) в динамическом режиме на модельной смеси катионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} на фоне Ca^{2+} показало, что, несмотря на некоторое снижение скорости обмена катионов металлов, сшитые волокна обладают высокой динамической емкостью до проскока 5 % от исходной концентрации по ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} по сравнению с такими аналогами ФИБАН К-4, как ФИБАН Х-1, ФИБАН Х-2, ФИБАН К-6М, ФИБАН К-5, ВИОН КН-1. При этом наилучшим сшитым сорбентом по свинцу является волокно с ЭГДМ. Волокно с МБАА обладает повышенным сродством к катионам Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+}, которое возрастает с ростом степени сшивки МБАА.

Установлено, что сшивание ЭГДМ, ДВБ и МБАА приводит к повышению селективности сорбции цинка из модельного раствора, имитирующего цинксодержащие сточные воды вискозных производств.

Показано, что минимальное содержание МБАА, при котором можно получать безопасные для питьевой воды по показателю бихроматной окисляемости волокнистые сорбенты, составляет 0,25 мол.% от акриловой кислоты в исходной смеси мономеров. Установлено также, что можно определять содержание МБАА в привитых волокнах методом ИК-спектроскопии.

Полученные СЭМ-снимки поверхности привитых волокон, длительно хранившихся в воздушно-сухом состоянии, свидетельствуют о том, что сшивание МБАА позволяет добиться более стабильной структуры.

Стабильность сшитой структуры в сочетании с высокой обменной емкостью (около 7 мэкв/г) и динамической активностью к катионам Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+}делают новый волокнистый карбоксильный сорбент с МБАА безопасным и перспективным для очистки питьевой воды.

Список использованных источников

1. Новые иминодиацетатные хелатные сорбенты ФИБАН для очистки воды / А. А. Шункевич [и др.] // Водные ресурсы и климат: материалы V Междунар. водного форума, Минск, 5–6 окт. 2017 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2017. – Ч. 2. – С. 115–119.

2. Волокнистые аминокарбоксильные иониты ФИБАН К-6 и К-6М для очистки воды от ионов тяжелых металлов / Г. В. Медяк [и др.] // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 471–478. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11540

3. Особенности получения и свойства волокнистых ионитов ФИБАН К-4 / Г. В. Медяк [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1608–1613.

4. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / А. А. Шункевич [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 253–258.

5. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V. S. Soldatov [at al.] // Desalination. – 1999. – Vol. 124. – P. 181–192. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00103-4

6. Synthesis and long-term stability of acrylic acid and N, N-methylene-bis-acrylamide radiation grafted polypropylene fibers / L. Pryhazhayeva [at al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2021. – Vol. 138, № 32. – P. 50805–50821. https://doi.org/10.1002/app.50805

7. Пригожаева, Л. М. Влияние добавок бифункциональных сомономеров на химическую стойкость и окисляемость водных вытяжек волокнистого карбоксильного катионита ФИБАН К-4 / Л. М. Пригожаева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 1 – С. 87–90.

8. Пригожаева, Л. М. Влияние небольших добавок бифункциональных сомономеров на реакцию прививки акриловой кислоты к полипропиленовым волокнам / Л. М. Пригожаева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 46–49.

9. Методические указания по гигиенической оценке искусственных и синтетических волокон: МУ 11-10-12-97: утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь, 13.08.97. – Минск: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт, 1999. – 23 с.

10. Критерии гигиенической безопасности искусственных и синтетических волокон: СанПиН 10-54-97: [введ. в действ. 20.08.97] / Министерство здравоохранения Республики Беларусь. – Минск: [б. и.], 1998. – 12 с.

11. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. П. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.

12. Огородников, В. А. Сорбция цинка из водных растворов волокнистыми карбоксильными ионитами ФИБАН / В. А. Огородников, В. С. Солдатов, А. А. Шункевич // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 543–557.

13. Kinetics of polyelectrolyte network formation in free-radical copolymerization of acrylic acid and bisacrylamide / X. Zhao [et al.] // Macromol. Symp. – 1995. – Vol. 92, № 1. – P. 253–300. https://doi.org/10.1002/masy.19950920122

14. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан; пер. с англ. Я. С. Выгодского, Т. М. Фрунзе; под ред. В. В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – 616 с.

References

1. Shunkevich A. A., Grachek V. I., Polikarpov A. P., Medyak G. V., Pansevich V. V. New iminodiacetate chelate sorbents FIBAN for water purification. *Vodnye resursy i klimat: materialy V Mezhdunar. vodnogo foruma, Minsk, 5–6 okt. 2017 g. Ch. 2* [Water resources and climate: materials of the V International. Water Forum, Minsk, October 5–6, 2017. Part 2]. Minsk, Belarusian State Technological University, 2017, pp. 115–119 (in Russian).

2. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Vorsa V. Zh., Isakovich O. I., Polikarpov A. P. Fibrous aminocarboxylic ion exchangers FIBAN K-6 and K-6M for purification of water from heavy metal ions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and chromatographic processes,* 2023, vol. 23, no. 4, pp. 471–478 (in Russian). https//doi.org /10.17308/sorpchrom.2023.23/11540

3. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Soldatov V. S. Features of Preparation and Properties of FIBAN K-4 Fibrous Sorbents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 10, pp. 1658–1663. https://doi.org/10.1023/a:1014849001051

4. Shunkevich A. A., Martsinkevich R. V., Medyak G. V., Sokol V. P., Filanchuk L. P., Soldatov V. S. Comparison of Fibrous Carboxylic Ion Exchangers in Water Treatment to Remove Heavy Metal Ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp 249–253. https://doi.org/10.1023/b:rjac.0000030360.94615.a7

5. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Elinson I. S., Johann J., Iraushek H. Chemically active textile materials as efficient means for water purification. *Desalination*, 1999, vol. 124, no. 1–3, pp. 181–192. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00103-4

6. Pryhazhayeva L., Shunkevich A., Polikarpov A., Krul L. Synthesis and long-term stability of acrylic acid and N,N-methylene-bis-acrylamide radiation grafted polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, vol. 138, no. 32, pp. 50805–50821. https://doi.org/10.1002/app.50805

7. Prigozhaeva L. M., Polikarpov A. P., Shunkevich A. A. The influence of additives of bifunctional comonomers on the chemical resistance and oxidation of aqueous extracts of fibrous carboxyl cation exchanger FIBAN K-4. *Vestsi Natsyyanal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2009, no. 1, pp. 87–90 (in Russian).

8. Prigozhaeva L. M., Polikarpov A. P., Shunkevich A. A. Влияние небольших добавок бифункциональных сомономеров на реакцию прививки акриловой кислоты к полипропиленовым волокнам. *Vestsi Natsyyanal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2005, no. 3, pp. 46–49 (in Russian).

9. MU 11-10-12-97. *Guidelines for the hygienic assessment of artificial and synthetic fibers*. Minsk, Belarusian Scientific Research Sanitary and Hygienic Institute, 1999. – 23 p. (in Russian).

10. SanPiN 10-54-97. *Criteria for hygienic safety of artificial and synthetic fibers*. Minsk, 1998. 12 p. (in Russian).

11. Polyanskii N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. P. *Methods for studying ionites*. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 208 p. (in Russian).

12. Ogorodnikov V. A., Soldatov V. S., Shunkevich A. A. Regeneration of fibrous carboxylic ion exchangers FIBAN in water treatment processes. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2006, vol. 29, pp. 43–49. https://doi.org/10.3103/s1063455x07010079

13. Zhao X., Zhu S., Hamielec A. E., Pelton R. H. Kinetics of polyelectrolyte network formation in free-radical copolymerization of acrylic acid and bisacrylamide. *Macromolecular Sym*posia, 1995, vol. 92, no. 1, pp. 253–300. https://doi.org/10.1002/masy.19950920122

14. Odian G. *Principles of polymerization*. Hoboken, N.J., Wiley-Interscience, 1981. 616 p.

Информация об авторах

Пригожаева Лидия Михайловна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leuletta@gmail.by

Медяк Галина Владимировна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: medyakg@ifoch.basnet.by

Шункевич Александр Акимович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by

Поликарпов Александр Петрович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Minsk, RepuBlic of Belarus E-mail: fiba11@ifoch.bas-net.by

Огородников Валерий Анатольевич – доцент кафедры. Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев, Республика Беларусь). E-mail: v.a.ogorodnikov@gmail.com

Information about the authors

Pryhazhayeva Lidziya M. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leuletta@gmail.by

Medyak Galina V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: medyakg@ifoch.basnet.by

Shunkevich Aleksandr A. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shnnkevich@ifoch.bas-net.by

Polikarpov Aleksaпdr P. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Ogorodnikov Valery A. – Associate Professor of the departmeпt. Belarusian of University of Food and Chemical Technologies(3, Shmidt Ave., 212027, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: v.a.ogorodnikov@gmail.com