

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стокозенко В.Г., Коломейцева Э.А., Шапошников А.Б., Морыганов А.П. Получение низкоматериалоемких тканей со специальными свойствами на основе модифицированного льноволокна // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2015, №4. С.78-82.
2. Сачков О.В., Чистобородов Г.И., Вильк М.Ф., Аксенов В.А., Морыганов П.А., Коломейцева Э.А., Юдаева О.С., Гладаренко А.С. Текстильные материалы и изделия со специальными свойствами для обеспечения экологической, гигиенической и пожарной безопасности пассажирских вагонов. М.: ФГУП ВНИИЖГ, 2011. 140 с.

УДК 547.458.61-148:66.084.8

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АППРЕТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ПРИДАНИЯ СЕЛЕКТИВНО-СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫМ ФИЛЬТРУЮЩИМ МАТЕРИАЛАМ\***

### **USE ULTRADISPERSED CHITOSAN BASED FINISHING AGENTS TO IMPART SELECTIVELY SORPTION PROPERTIES OF FIBROUS FILTER MATERIALS\***

И.М. Липатова

I.M. Lipatova

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

Institute of Chemistry of solutions to them. G.A.Krestova (Ivanovo)

E-mail: i\_lipatova@bk.ru

Исследована эффективность функционализации фильтрующих волокнистых материалов путем нанесения органо-неорганических композитов на основе хитозана. Высокая степень дисперсности композитов достигалась за счет использования механической активации в роторно-импульсном аппарате. Показано, что использование таких аппретов придает материалам способность эффективно сорбировать красители, тяжелые металлы и некоторые радионуклиды.

Ключевые слова: хитозан; волокнистые фильтрующие материалы; сорбция; анионные красители; ионы тяжелых металлов; ионы стронция.

Efficiency of the functionalization of the fibrous filter materials by applying of the organic-inorganic chitosan based composites were investigated. A high degree of dispersion of the composites was achieved by the use of mechanical activation in rotary-pulse apparatus. It was shown that the using of such finishing agents impart a good sorption ability to material towards anionic dyes, heavy metals and some radionuclides.

Keywords: chitosan; fibrous filter materials, sorption, anionic dyes, heavy metals, strontium ions.

В настоящее время в связи с неблагоприятной экологической ситуацией в промышленно развитых регионах, остается актуальной проблема очистки питьевой воды от красителей, ионов тяжелых металлов и радионуклидов. Этой проблеме посвящено большое количество исследований, приведших к разработке широкого спектра эффективных сорбентов. К сорбентам, используемым для очистки жидкостей хозяйственно-питьевого назначения, предъявляются особые требования. Важнейшими среди этих требований являются: абсолютная экологичность, селективность (проходимость для жизненно важных ионов), достаточная скорость сорбции, доступность, дешевизна. Гранулированные и крупнозернистые сорбенты требуют длительного контакта с жидкостью вследствие их неудовлетворительных кинетических характеристик. Порошкообразные сорбенты характеризуются лучшей кинетикой сорбции, однако создают значительное гидродинамическое сопротивление при фильтрации. Одним из решений проблемы совмещения высокой скорости сорбции с хорошими гидродинамическими свойствами сорбента является нанесение его на волокнистый носитель. Функционализированные таким

образом волокнистые материалы представляют особый интерес для изготовления легких и компактных фильтров для очистки и обеззараживания питьевой воды в полевых условиях или в бытовых условиях при отсутствии стационарных очистных сооружений.

Одним из направлений исследований, проводимых в ИХР РАН в течение нескольких последних лет, является функционализация волокнистых материалов путем нанесения ультрадисперсных органо-неорганических аппретов [1]. Применительно к фильтрующим материалам такое аппретирование позволяет придавать волокнам способность селективно сорбировать красители, ионы тяжелых металлов или радионуклидов. Для обеспечения высокого уровня дисперсности композиционные аппретовые материалы готовятся механо-акустическим способом с использованием роторно-импульсного аппарата. В качестве полимерной органической составляющей аппретов хорошо зарекомендовал себя природный полисахарид хитозан. Благодаря своей поликатионной природе хитозан способен безреагентно закрепляться на волокнах, особенно на целлюлозных. В настоящее время интерес к использованию материалов на основе хитозана в сфере сорбционных технологий для экореабилитации окружающей среды неуклонно возрастает. В макромолекулах хитозана содержится несколько функциональных групп – гидроксильные, карбонильные, амино-, ацетиламидные группы и кислородные мостики, благодаря которым хитозановые сорбенты обладают удивительно широким спектром поглощаемых ими соединений [2].

Благодаря своей хелатообразующей способности хитозан наиболее эффективен при извлечении ионов тяжелых металлов из воды, напитков, биологических жидкостей и др. Хитозановые аппретовые материалы при  $pH < 6,2$  в водных средах придают поверхности волокон положительный заряд. Это обуславливает способность аппретированных материалов эффективно адсорбировать анионные красители, в качестве которых мы использовали серии сульфозамещенных фталоцианинов. В практическом отношении могут быть интересными композиционные сорбенты на основе хитозана и тонко диспергированного минерального наполнителя. В хитозановых композициях, придающих материалу способность сорбировать ионы тяжелых металлов или краситель, наполнитель играет вспомогательную роль в качестве регулятора реологических и адгезионных свойств аппрета, а также сорбционных свойств полимерной матрицы. Введение наполнителя приводит к снижению плотности упаковки макромолекул в полимерной матрице композитного материала, что является следствием ограничения подвижности полимерных цепей вблизи поверхности частиц. Снижение плотности упаковки макромолекул отражается на сорбционной способности полимера, т.к. увеличивается доступность функциональных групп и возрастает скорость диффузии сорбата вглубь материала. Кроме того, как было нами показано ранее [3], введение небольших количеств наполнителя вызывает снижение вязкости и увеличение растекаемости ( $S/m$ ) дисперсии по целлофановой пленке, использованной в качестве модели целлюлозного материала. Выявленный эффект благоприятно сказывается на способности суспензий проникать вглубь волокнистого материала при нанесении методом импрегнирования, обеспечивая меньшую склеенность волокон и большую удельную поверхность сорбента после высыхания.

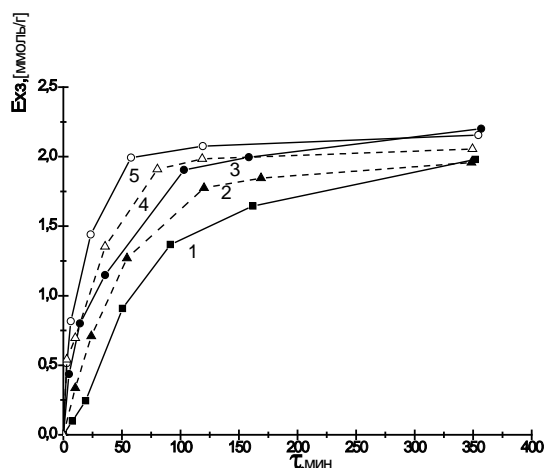


Рис.1 Кинетические кривые сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  хитозановой пленкой (1) и хитозановыми аппретами без наполнителя (2,3) и содержащими 5 мас%  $\text{BaSO}_4$  (4,5); 2,4 –нетканый льняной материал, 3,5 - льняное волокно

Эффективность композитных хитозан-минеральных сорбентов была испытана на процессе сорбции анионных красителей из их водных растворов с концентрацией  $0,5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М, а также ионов меди из водных 0,025-мольных растворов  $\text{CuSO}_4$ . На рис.1 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди волокнистыми материалами, аппретированными хитозаном, а также хитозаном, содержащим 5 мас.% механо-акустически инкорпорированного наполнителя  $\text{BaSO}_4$ . Для сравнения приведена кинетическая кривая сорбции ионов меди хитозановой пленкой толщиной 50мкм. Как видим, наименьшая скорость сорбции получена для хитозановой пленки, нанесение хитозана на волокнистый материал увеличивает скорость сорбции. Введение в хитозановый аппрет наполнителя еще больше увеличивает начальную скорость сорбции, а также значение равновесной сорбции. Аналогичные результаты по увеличению скорости сорбции при введении ультрадисперсного наполнителя в хитозановый аппрет наблюдали и при адсорбции красителей. В среднем Максимальная сорбционная емкость хитозановых аппретов по красителю достигала значений 0,20-0,45 ммоль/г. Скорость сорбции является очень важной характеристикой сорбента при получении проточных фильтрующих материалов.

Одним из серьезнейших последствий техногенных катастроф является нехватка питьевой воды для пострадавшего населения. Особое значение в настоящее время приобрела проблема очистки радиоактивно-загрязненных жидкостей от радионуклида  $\text{Sr}90$ , обладающего большим периодом полураспада и высокой радиотоксичностью. Одним из наиболее эффективных способов извлечения как стабильных так и радиоактивных изотопов Sr (закономерности сорбции идентичны) из растворов является метод ионного обмена с использованием как ионообменных смол, так и неорганических сорбентов. Наиболее известными, ставшими уже классическими сорбентами стронция в водоочистке являются оксигидраты тяжелых металлов (Fe, Ti, Al, Mn, Nb), а также нерастворимые соли бария и кальция, используемые в сферогранулированной или порошковой форме [4].

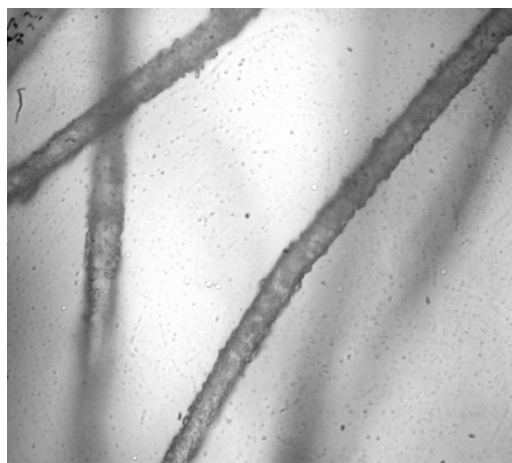


Рис.2 Микрофото льняных волокон, аппретированных композитными хитозан-неорганическими частицами (x400)

Нами разработан способ получения селективно-сорбционных по отношению к ионам стронция волокнистых фильтрующих материалов путем коагуляционного высаживания на волокнах мезоразмерных органо-неорганических частиц из механоактивированных водных коллоидов. В данном случае в отличие от рассмотренных выше аппретов, хитозан играет вспомогательную роль, выступая в качестве ограничителя размера частиц, агента коагуляции и связующего для закрепления частиц на волокне. Наносимые на волокно сорбционно-активные частицы нерастворимых неорганических солей являются абсолютно безопасными для человека, эти вещества используются в качестве пероральных сорбентов в клинической практике при отравлениях радиостронцием также как и хитозан.

Сорбцию ионов стронция образцами волокнистых композитов проводили в статических условиях в водных растворах  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  различной исходной концентрации. при гидромодуле  $1000 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $\text{pH}=6,0$ . Концентрацию ионов стронция в исходных растворах и после достижения равновесия сорбции определяли эмиссионным пламенно-фотометрическим методом. Параллельно при тех же условиях определялись значения сорбционной обменной емкости (СОЕ) для гранулированного сорбента «Microionex MB143F» (США), используемого для извлечения ионов стронция из жидких сред.

Таблица 1.

Статическая обменная емкость (СОЕ) по ионам  $\text{Sr}^{2+}$  полученных волокнистых сорбентов в сравнении с промышленным сорбентом

Сорбент	Содержание сорбирующих компонентов, %	Начальная концентрация $\text{Sr}^{2+}$ , ммоль/л	СОЕ, мг/г
Волокно, аппретированное хитозан-неорганическими частицами	45	1	17,5
		5	114
		10	219
		50	543
«Microionex MB143F» (США)	80	1	15,8
		5	46
		10	98
		50	570

Малый размер наносимых на волокно частиц обеспечивает большую удельную сорбционную поверхность, что, в свою очередь, обуславливает высокие кинетические и емкостные характеристики сорбции неорганических частиц. При исследовании сорбционной

способности опытных фильтров было установлено, что при прочих равных условиях фильтр, полученный с использованием модифицированного льняного волокна, позволяет очистить в 1,5 раза больший объем жидкости при скорости фильтрации в 3,5 раза выше, чем фильтр на основе мелкозернистого сорбента «Microionex MB143F», который является одним из наиболее эффективных промышленных сорбентов. Данные таблицы показывают, что в выбранном диапазоне концентраций стронция в воде полученный образец волокна льна с нанесенными мезоразмерными композитными частицами обладает статической обменной емкостью, превышающей этот показатель для высокоэффективных промышленных гранулированных сорбентов отечественного и зарубежного производства. Из приведенных графиков следует, что преимущества полученных сорбентов по сорбционной способности к ионам стронция в наибольшей степени проявляются при его низких концентрациях в растворах, что соответствует назначению получаемых волокнистых фильтрующих материалов (очистка воды и других жидкостей для населения). Сорбент в виде волокна может быть использован для набивки фильтрующих колонок или переработан в нетканый материал, из которого легко изготовить фильтр любого размера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lipatova I. M. Mechanoacoustic method for production of composite chitosan finishing agents for textile materials. // Russ. J. of General Chem. 2013. V. 83. N 1. P.83-91.
2. Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C. Chitosan cytometry: relevance to the biomedical sciences. // Adv. Polym. Sci. 2005. V.186. P.151-209.
3. Лосев Н.В., Мезина Е.А., Липатова И.М. Влияние природы наполнителя и механической активации на реологические свойства суспензий на основе растворов хитозана. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. Вып. 8. С. 1306-1311.
4. Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В. и др. Сорбционное извлечение стронция из морской воды. // Радиохимия. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 381- 384.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00135а).*

УДК 620.1

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛО- И УГЛЕПЛАСТИКОВ

### THEORETICAL FOUNDATION OF MOLDING PRODUCTS GLASS AND CARBON REINFORCEMENT PLASTIC

Г.В. Малышева  
G.V.Malysheva

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана  
Bauman Moscow State Technical University  
E-mail: malyin@mail.ru

Рассмотрены основные технологические операции процессов формования изделий из стекло- и углепластиков, приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований, позволившие определить режимы формования для технологических операций выкладки, пропитки и отверждения. На примере рефлектора зеркальной космической антенны показано влияние сетевого угла и пористости ткани на кинетику процесса пропитывания. Разработаны математические модели и проведена оптимизация режима отверждения с учетом тепловых эффектов.

Ключевые слова: технологические операции; углепластик; вакуумная инфузия; моделирование.