

5. Лаврентьев А.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Щуров П.М. Электроформование волокнистых материалов из модифицированных растворов полиэфируретанов//Химические волокна. 2012. № 3. С. 16-19.
6. Миронцева В.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Получение нетканых материалов из композиций на основе полиэфируретана методом электроформования // Сборник материалов межд. научно-техн. конф. «Инновации-2016». т.1. С. 200-202.
7. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. на соиск. уч. ст. д.т.н., Москва, МГУДТ, 2007. 467 с.

УДК 677.11.08

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА И Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF NANOPOROUS COMPOSITES FROM FLAX FIBERS AND Na-MONTMORILLONITE

О.В. Лепилова
O.V. Lepilova

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)
E-mail: lov@isc-ras.ru

В работе получены новые гибридные композитные сорбенты на основе льняного волокна и Na-монтмориллонита. По результатам оценки показателей площади удельной поверхности и суммарного внутреннего объема пор выявлен неаддитивный характер развития поровой структуры формируемых систем за счет прироста мезопоровых пространств. Экспериментально установлена перспективность использования Na-монтмориллонита в качестве добавки для обеспечения повышения сорбционной емкости к красителю метиленовому голубому в 1,6 раза и до 2,2 раз к ионам меди и цинка.

Ключевые слова: льняное волокно; Na-монтмориллонит; гибридные композитные сорбенты; поровая структура; сорбционные свойства.

A new hybrid composite sorbents from flax fibre and Na-montmorillonite were obtained in this study. The evaluation rates of the square of the specific surface and the total internal pore volume showed non-additive nature of the development of the pore structure formed due to increase mezopores. The perspectivity of use the Na-montmorillonite as an additive to increase of the sorption capacity to dye methylene blue in 1.6 times and to copper and zinc ions of 2,2 times having been experimentally established.

Keywords: flax fiber; Na-montmorillonite; hybrid composite sorbents; pore structure; sorption properties.

В условиях нарастающей тенденции загрязнения окружающей среды, в том числе пресных вод стоками промышленных предприятий, актуален поиск эффективных дешевых экологически безопасных сорбентов. В настоящее время отсутствуют средства, в равной степени, удовлетворяющие современным требованиям по скорости и полноте связывания техногенных загрязнений, безопасности их последующей утилизации, а также экономичности их получения и применения. Синтетические сорбенты обладают высокими сорбционными свойствами, но вследствие высокой стоимости требуют поиска возможностей их повторного применения и специальных способов очистки, а также особых условий захоронения в связи с низкой способностью к естественной биодеградации. Природные материалы на основе органического или минерального сырья характеризуются невысокой стоимостью, что обуславливает возможность их однократного использования, но при этом уступают синтетическим материалам в широте спектра и эффективности

действия. Перспективным направлением решения проблемы является создание гибридных органо-неорганических материалов на основе природного сырья, приближающихся по функциональным свойствам к уровню синтетических сорбентов, но лишенных их специфических недостатков.

В настоящее время особый интерес в мировой практике сосредоточен на получении новых видов сорбентов на основе дешевого возобновляемого растительного сырья, в частности, льноволокнистых материалов. Проводимые исследования базируются на сформированных прорывных направлениях использования биокатализируемых процессов для наноструктурной модификации отечественного льняного сырья при получении текстильных полуфабрикатов [1-3] и изделий [4]. Вместе с тем область применения биотехнологий для создания сорбционных материалов и композитов на их основе является малоизученной [5].

Как известно, сорбционная активность природных полимеров недостаточно высока и может быть существенно улучшена путем их направленной модификации [6] или за счет наполнения различными функциональными добавками, в том числе глинистыми минералами [7]. В частности, монтмориллонит, как наиболее дешевый представитель этой группы, способный к проявлению высоких сорбционных свойств, может быть использован для усиления поглотительной способности сорбентов из растительного сырья. В научной литературе представлена обширная информация о структурной организации данного слоистого силиката и о получении композитов на его основе с различным наполнением [8]. Сведения о возможности получения гибридных композитов на основе монтмориллонита и волокнистого материала отсутствуют. При этом остается неясной природа взаимодействий этих компонентов в системе.

В связи с этим цель работы состояла в обосновании возможности получения нанопористых композитов из льняного волокна и Na-монтмориллонита на основании сопоставительной оценки изменений поровой структуры и проявляемых ими сорбционных свойств.

В работе использованы суровая ровница чесаного льняного волокна № 16 (г. Вологда) и препарат натриевого монтмориллонита (Na-ММ) Даш-Салахнинского месторождения (Азербайджан). При получении бикомпонентных сорбентов для набухания Na-ММ маточную водную суспензию выдерживали в течение 24 ч с последующим приготовлением рабочих растворов методом разбавления. Льняное волокно (ЛВ) обрабатывали дисперсией Na-ММ при 50°C в течение 2 ч для обеспечения набухания связующих веществ льняных комплексов, в т.ч. их клеящей основы - полиуронидных соединений, способных к адгезионному связыванию частиц минерального наполнителя. Нанесение Na-ММ на волокнистый носитель варьировали от 0 до 50 мас.%. Эффективность иммобилизации глинистого минерала на волокнистой основе оценивали по изменению привеса образцов после обработки в дистиллированной воде (гидромодуль 50) при комнатной температуре в течение 20 мин без перемешивания или 5 мин при перемешивании лопастной мешалкой со скоростью 30 об/мин. Характеристику сформированных образцов как нанопористых композитов на основе ЛВ и Na-ММ проводили по результатам определения закономерностей изменения поровой структуры формируемых бинарных систем в набухом состоянии с использованием стандартных методов. Величину суммарного внутреннего объема пор V_{II} определяли в соответствии с ГОСТ 17219-71 по данным равновесной сорбции воды. Величину показателя общей площади удельной поверхности $S_{уд}$ (*общ*) определяли по результатам сорбции йода (ГОСТ 6217-74). Величину удельной поверхности мезопоровых пространств $S_{уд}$ (*мезо*) определяли из данных проявления сорбционной активности по отношению к красителю метиленовому голубому (ГОСТ 13144-79) при pH раствора 3,0. По разности этих показателей находили величину, соответствующую микропоровым пространствам: $S_{уд}(\text{микро}) = S_{уд}(\text{общ}) - S_{уд}(\text{мезо})$. Сорбционную активность образцов в отношении токсинов органической природы моделировали с применением в качестве

молекулярного маркера красителя метиленовой голубой (МГ) при pH 6...6,5. Сорбцию минеральных загрязнений оценивали по поглощению ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} [9].

При формировании бинарной системы частицы Na-ММ могут удерживаться на льноволокнистой основе механически, либо за счет адгезионных взаимодействий, обеспечивающих технологически необходимый эффект иммобилизации наполнителя. В связи с этим задачи исследования включают определение степени адгезионного связывания Na-ММ, а также оценку возможного влияния иммобилизации на характеристики внутренней структуры материала.

Представленные на рис. 1 результаты оценки остаточного содержания Na-ММ после промывки образцов ($G_{\text{ост}}$) демонстрируют, что нарушение линейного хода кр. 1 наблюдается, начиная с величины исходного количества нанесенного на волокно глинистого минерала ($G_{\text{Н}}$) 20 мас.%. Потери массы образца обусловлены миграцией в неперемешиваемую промывную жидкость той доли Na-ММ, которая не имеет даже механической связи с волокнистой матрицей. При этом в выбранных условиях гидродинамического воздействия, моделирующих режим применения сорбента в потоке очищаемой жидкости, содержание несмывающегося наполнителя фиксируется на уровне 10 мас.%. По-видимому, это значение можно рассматривать как степень иммобилизованного Na-ММ в структуре сформированного нанокompозита.

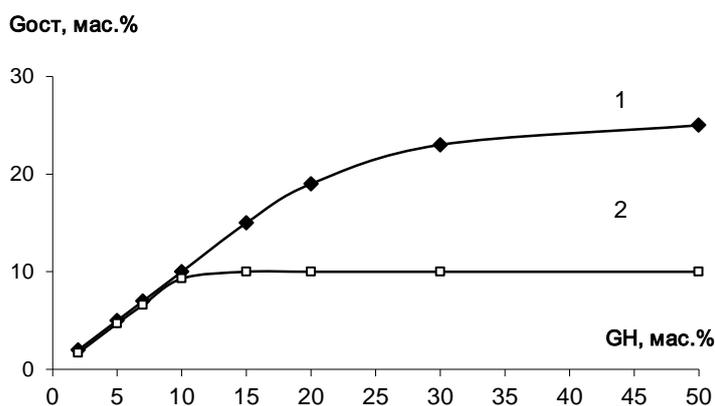


Рис. 1. Влияние количества нанесенного Na-ММ на льняном волокне на его десорбцию водой без перемешивания (1) и при перемешивании со скоростью 30 об./мин (2)

Правомочность признания продукта с содержанием Na-ММ до 10 мас.% композитом, а не механической смесью компонентов подтверждают представленные в табл. 1 результаты оценки параметров поровой структуры исходных веществ и бинарных систем.

Таблица 1

Характеристики поровой структуры композитов в зависимости от долевого содержания монтмориллонита

Соотношение ЛВ : Na-ММ в образце	$V_{\text{П}}$, см ³ /г	Площадь удельной поверхности в набухшем состоянии, м ² /г			
		$S_{\text{уд}}(\text{общ})$		$S_{\text{уд}}(\text{мезо})$	
		расчет (аддитивное)	эксперимент	расчет (аддитивное)	эксперимент
100 : 0	0,070	-	11,7	-	10,7
98 : 2	0,077	29,3	29,9	28,3	28,9
95 : 5	0,086	55,6	57,2	54,7	56,2
93 : 7	0,091	73,2	74,9	72,3	73,8
90 : 10	0,097	99,6	101,3	98,7	100,3

0 : 100	0,270	-	890,8	-	890,7
---------	-------	---	-------	---	-------

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует, что значения параметров внутренней структуры комплексных систем имеют неаддитивный характер изменений с учетом долевого содержания компонентов. Поскольку размерные параметры частиц Na-ММ превышают уровень 10 мкм, правомерно исключить возможность внедрения наполнителя в структуру элементарного льняного волокна. Изменения показателей пористости гибридных материалов могут быть обусловлены взаимодействием слоистого минерала с межклеточным веществом комплексного волокна. При этом, как свидетельствуют результаты исследования, адгезионный контакт не сопровождается блокированием сорбирующей поверхности частиц Na-ММ. Более того, взаимодействие обеспечивает дополнительное увеличение параметров поровой структуры. В частности, величина неаддитивного приращения показателя V_{II} возрастает с 4 до 7 % в исследуемом интервале повышения массовой доли Na-ММ.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показателя $S_{уд(общ)}$ демонстрирует, что дополнительный прирост стабилизируется на уровне, достигаемом при 5%-ном содержании Na-ММ. Нетрудно видеть, что как в исходных компонентах, так и в формируемых композитах внутренняя структура преимущественно обладает параметрами мезопоровых пространств. При этом с применением другого независимого экспериментального метода получен согласующийся результат о нарастании величины неаддитивного увеличения $S_{уд(мезо)}$ по мере увеличения доли Na-ММ до 5 мас.% с дальнейшей стабилизацией величины приращения.

Вполне вероятно, что дополнительный прирост параметров пористости обусловлен эффектом интеркаляции полимерных цепей (или их фрагментов) межклеточных связующих веществ комплексного льняного волокна в слоистую структуру набухших частиц Na-ММ, что обуславливает их фиксацию на волокне с увеличенными значениями межплоскостных расстояний и препятствует обратимому их уплотнению при удалении влаги из получаемого композитного материала. Практически важным результатом является подтверждение возможности надежной иммобилизации на поверхности льняного носителя 10 мас.% слоистого минерального сорбента без потери его сорбционной способности. При этом, судя по величине $S_{уд(мезо)}$, потенциал эффективно работающих мезопоровых пространств композита можно повысить практически в 10 раз по сравнению с исходным волокнистым материалом.

Данные рис. 2 иллюстрируют изменения кинетики поглощения модельного молекулярного маркера МГ образцами исследуемых сорбентов при 20 °С.

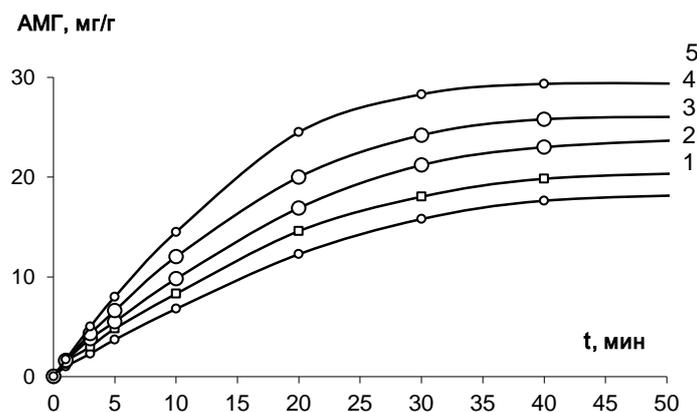


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции МГ льняным волокном (1) и композитами с содержанием Na-ММ 2, 5, 7 и 10 мас.% (соответственно кр. 2, 3, 4 и 5)

Анализ темпов роста показателя на начальных прямолинейных участках кривых показывает, что для композита с 10%-ным содержанием Na-ММ скорость поглощения маркера в 2 раза превышает уровень показателя для немодифицированного ЛВ. Период достижения равновесия сокращается с 60 мин (кр. 1) до 40 мин (кр. 5). Вместе с тем композитный материал на протяжении всего указанного промежутка времени можно рассматривать как эффективно работающую систему, поглотительная способность которой даже на заключительном участке кривой сопоставима с сорбционной активностью исходного льноволокнистого материала. Результирующий показатель сорбции маркера в 1,6 раза превышает уровень поглотительной способности немодифицированного льняного волокна за соответствующий временной промежуток.

Развитие поровой системы сорбента находит неодинаковое отражение при поглощении различных веществ, что позволяет получать эффекты селективного изменения сорбционной способности материалов. В табл. 2 представлены результаты оценки изменения сорбционной емкости исследуемых образцов по отношению к ионам меди (A_{Cu}) и цинка (A_{Zn}).

Анализ представленных данных позволяет сделать заключение, что для обоих видов сорбируемого маркера воспроизводится ранее установленный эффект неаддитивного увеличения сорбционной емкости бикомпонентных материалов, тем самым подтверждая композиционный характер их структурной организации, обеспечивающей улучшение функциональных свойств. Относительный прирост над аддитивными значениями максимален для 5%-ного содержания Na-ММ и составляет около 20% фиксируемых значений сорбционной емкости.

Следует заметить, что данный вид сорбционных маркеров мог бы чувствительно отреагировать на изменение субмикроскопических пор поглощающей системы. Однако, исходя из данных табл. 1, нетрудно определить, что на долю $S_{уд}$ (*микро*) приходится малая часть удельной поверхности как в исходном льноволокнистом компоненте, так и в формируемых

Таблица 2

Изменение сорбционных характеристик нанокompозитов на основе льняного волокна и монтмориллонита в отношении токсинов минеральной природы

Соотношение ЛВ : Na-ММ в образце	Сорбционная емкость, мг/г	
	A_{Cu}	A_{Zn}
100 : 0	6,70	6,50
98 : 2	8,53	8,37
95 : 5	11,27	11,13
93 : 7	12,68	12,32
90 : 10	14,26	14,09
0 : 100	67,20	65,24

гибридных композитах. При этом по абсолютному значению вклад микропор в суммарный свободный объем материала не изменяется. В полученных характеристиках сорбционной активности материалов преимущественное отражение находят изменения, происходящие в мезопоровой составляющей свободного объема. Достижимый прирост равновесной сорбции на гибридных сорбентах с 10%-ным содержанием Na-ММ достигает 2,1...2,2 раза от уровня немодифицированного льноволокна.

Таким образом, экспериментально установлено, что при введении добавок монтмориллонита до 10 масс.% происходит адгезионное взаимодействие его частиц с

льноволокнистой матрицей, что позволяет характеризовать полученные образцы как гибридные композиционные материалы. Установлено, что наноккомпозиты имеют развитую мезопоровую структуру и высокую сорбционную активность к токсинам органической и неорганической природы по сравнению с льняным волокном. Подтверждение иммобилизованного состояния частиц глинистого минерала в полученных высокопористых композиционных сорбентах на основе льняного волокна обуславливает перспективность их применения, в частности, для очистки водных сред от загрязнений органической и неорганической природы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-43-03075р_центр_а с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние продуктов ферментативной деструкции углеводных примесей льняного волокна на разрушение лигнина. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. №7. С. 71-74.
2. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning. // *Autex Research Journal*. 2015. Vol. 15. N 3. P. 215-225.
3. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние химических способов подготовки льняного волокна на свойства формируемой пряжи // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2015. №6 (360). С. 94-98.
4. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Новые возможности использования ферментативного катализа при подготовке и белении льняных тканей // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2009. № 3. С. 51-55.
5. Чешкова А.В., Логинова В.А., Буров А.А. и др. Экотехнология биохимической котонизации низкосортного льна для получения сорбентов и строительных нетканых материалов // В сб. Экологические проблемы промышленных городов. Саратов. 2015. С. 303-305.
6. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кочкина Н.Е. Исследование влияния наноразмерного состояния белковых катализаторов на изменение пористости льняных текстильных материалов // *Электронный научный журнал*. 2015. № 2. С. 186-190.
7. Kochkina N.E., Khokhlova Y.V., Skobeleva O.A. Investigation of cationic starch/NA-montmorillonite bionanocomposite adsorbent prepared by vibration milling for acid dye removal // *Particulate Science and Technology*. 2016. Vol. 34. N 3. P. 1-6.
8. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных наноккомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 4. С. 303-332.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М. Химия: 1970. 360 с.