

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И 2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

SORPTION ACTIVITY OF MATERIALS BASED ON A FIBER-FORMING COPOLYMER OF ACRYLONITRILE AND 2-ACRYLAMID-2-METHYLPROPANESULFONIC ACID

УДК 546.47:66.081.3

**В.М. Чикунская*, Л.А. Щербина,
В.А. Огородников, И.А. Будкоте**

*Белорусский государственный университет
пищевых и химических технологий*

<https://doi.org/10.24412/2079-7958-2022-2-119-125>

**V. Chykunskaya*, L. Shcherbina, V. Ogorodnikov,
I. Budkute**

*Belarusian State University of Food
and Chemical Technologies*

РЕФЕРАТ

АКРИЛОНИТРИЛ, 2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТА, СОПОЛИМЕР, ИОНИТ, ВОЛОКНО, СОРБЦИЯ, ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ, ИОНЫ ЦИНКА

Обобщены результаты исследований процесса гомофазного синтеза сополимера на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты, синтезированного при содержании кислотного сомономера в реакционной смеси 30 % (от массы мономеров) в 51,5 %-м водном растворе роданида натрия. На его основе получены волокнистые и гранулированные ионообменные материалы и изучена их сорбционная активность. Методом кислотно-основного титрования определена его статическая обменная емкость (СОЕ), которая составила 1,40 ммоль-экв/г. Методом комплексонометрического титрования получены данные о динамике сорбции ионитом ионов цинка из растворов $ZnSO_4$ в диапазоне концентраций 0,001–0,1 моль-экв/дм³. Приведены динамические характеристики сорбции ионов цинка ионитом в H^+ и Na^+ -формах. Отмечено затруднение работы с материалами, содержащими более 30 % (от массы мономеров) кислотного сомономера, ввиду сильного набухания образца.

ABSTRACT

ACRYLONITRILE, 2-ACRYLAMID-2-METHYLPROPANESULFONIC ACID, COPOLYMER, IONITE, FIBER, SORPTION, EXCHANGE CAPACITY, ZINC IONS

The article summarizes results of studies of homophase synthesis of a copolymer based on acrylonitrile and 2-acrylamid-2-methylpropanesulfonic acid synthesized with an acidic comonomer content in a reaction mixture of 30 % (by weight of monomers) in a 51.5 % aqueous solution of sodium thiocyanate. On its basis, fibrous and granular ion-exchange materials were produced and their sorption activity was studied. By the method of acid-base titration, its static exchange capacity (SOE) was determined, which amounted to 1.40 mmol-eq/g. Complexometric titration was used to produce data on the dynamics of sorption of zinc ions by ionite from $ZnSO_4$ solutions in the concentration range of 0.001–0.1 mol-eq/dm³. The dynamic characteristics of the sorption of zinc ions by the ion exchanger in H^+ and Na^+ -forms are given. It is noted that it is difficult to work with materials containing more than 30 % (by weight of monomers) of the acidic comonomer, due to the strong swelling of the sample.

* E-mail: chikunskaiav_m@mail.ru (V. Chykunskaya)

Ионогенные высокомолекулярные соединения находят широкое применение при создании материалов, используемых в водоподготовке, очистке промышленных стоков и газообразных выбросов, добыче, сборе, рециклинге и разделении ценных металлов, в производстве и очистке фармакологических препаратов и других неорганических и органических веществ, как компоненты электролитических ячеек и субстратов для иммобилизации и культивирования клеточных культур и растений в биотехнологических процессах [1–5]. При этом эффективность применения таких материалов определяется не только химической природой их полимерной основы, но и их морфологией и геометрией. Чем больше удельная поверхность, тем выше доступность функциональных групп и выше динамические показатели ионитов. Поэтому разработка ионогенных сополимеров и получение на их основе волокнистых материалов с приемлемыми сорбционными, физико-механическими и другими эксплуатационными характеристиками является актуальной научно-практической задачей. Одним из перспективных направлений является разработка сорбционно-активных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила [6]. Материалы на основе сополимеров акрилонитрила (АН) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС) обладают ионообменными свойствами. Причем по мере увеличения содержания кислотного сомономера расчетное значение статической обменной емкости увеличивается.

В частности, целью настоящей работы являлось продолжение исследований по созданию и анализу свойств ионообменных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (АН) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС).

За основу условий проведения процесса синтеза ионогенного сополимера был взят технологический процесс, реализуемый при производстве полиакрилонитрильных (ПАН) волокон по водно-роданидному методу. Сополимеры на основе АН и АМПС синтезировали методом гомофазного свободно-радикального синтеза в водном растворе роданида натрия (ВРРН) при 80 °С и pH 5±0,1. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азобисизо-

масляную кислоту. Исходная реакционная смесь содержала (на 100 г смеси): мономеров (АН и АМПС) – 23 г, азобисизобутиронитрила – 0,035 г, изопропилового спирта – 0,8 г, диоксида тиоуревины – 0,10 г, а также 51 %-го ВРРН – до общей массы 100 г. Содержание АМПС в исходной реакционной смеси составило 30 % от массы мономеров. Синтез поли[АН(70)–co–АМПС(30)] осуществляли с использованием установки, физически моделирующей работу промышленного реактора (рисунок 1).

Максимальная продолжительность синтеза составила 270 минут. Дальнейшее проведение синтеза было осложнено возрастанием вязкости реакционной среды вследствие накопления в ней сополимера. Конверсия мономеров при этом составила 65 %, что является очень хорошим технико-экономическим показателем при реализации производственного процесса. Далее ионогенный сополимер высаживали из реакционной массы в 5 % водный раствор соляной кислоты, многократно промывали и сушили. Формирование гранулированных ионитов осуществляли по авторской методике [7]. Для создания ионообменного волокнистого материала готовили прядильный раствор в диметилформамиде (ДМФ). Формование волокна проводили «мокрым» методом на лабораторной малой прядильной установке (рисунок 2), представляющей собой агрегат, включающий узел дозировки прядильного раствора – механизм толкателя (2, 3, 4), механизм галет (10, 11, 14, 15), механизм приема нити (16, 17, 18). Процесс нитеобразования происходил в ванне 6, а пластификационное вытягивание – в ванне 12. Для формования волокна с линейной плотностью 0,33 текс применяли прядильный раствор, содержащий 18 % ионогенного сополимера. В качестве осадительной ванны использовали 5 % водный раствор серной кислоты с температурой 20±2 °С. Пластификационной ванной являлся 1 % водный раствор серной кислоты при температуре 60 °С. Кратность пластификационного вытягивания составляла 5. Промывку волокна от ДМФ осуществляли в дистиллированной воде при температуре 20±3 °С. Скорость приема волокна на паковку составляла 5 м/мин.

Методом кислотно-основного титрования определена статическая обменная емкость (СОЕ)

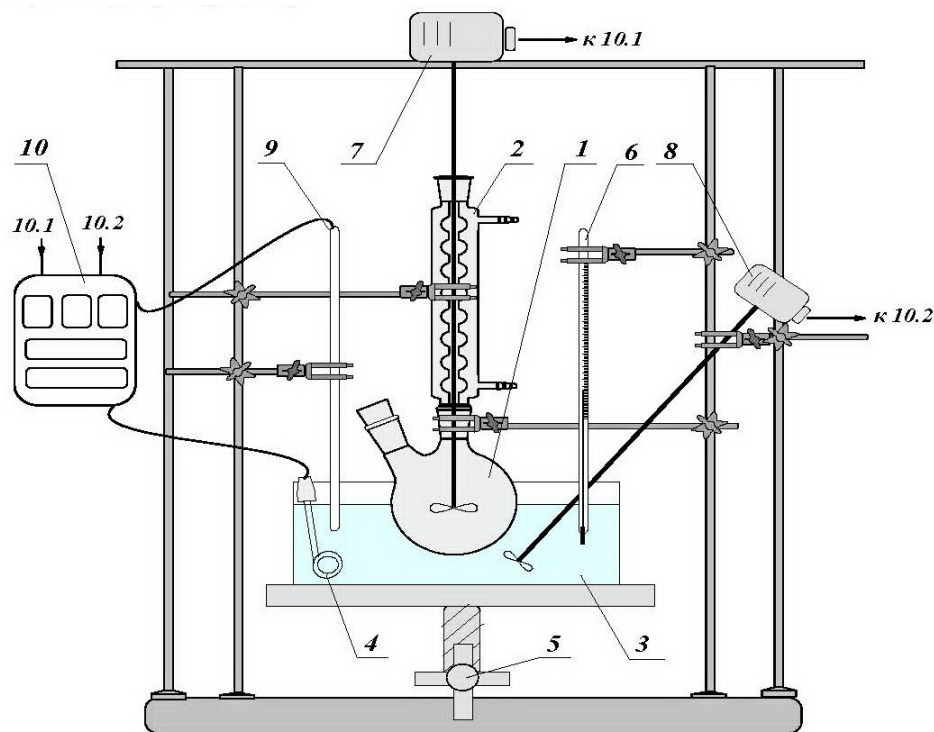


Рисунок 1- Схема установки для проведения полимеризации: 1 – реактор; 2 – обратный холодильник; 3 – термостат; 4 – нагревательный элемент; 5 – подъемный механизм термостата; 6 – контрольный термометр; 7 – привод мешалки ректора; 8 – привод мешалки термостата; 9 – датчик температуры; 10 – блок управления термостатом и приводами мешалок

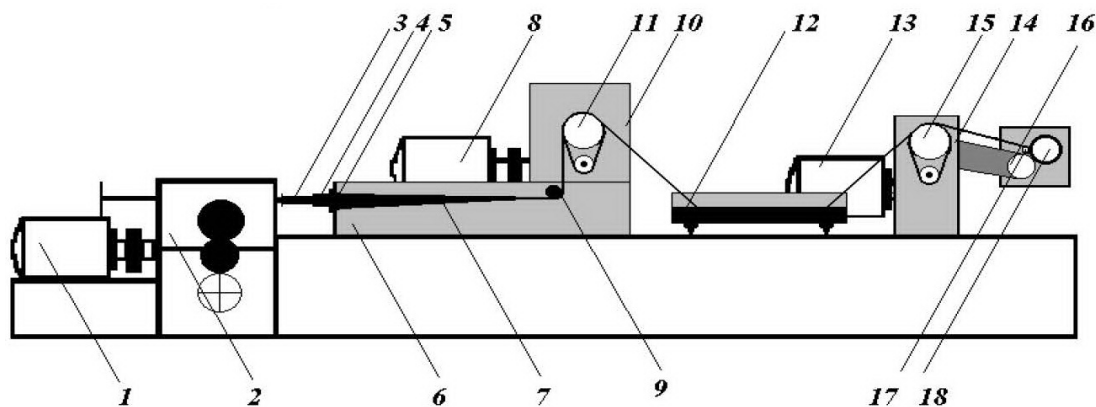


Рисунок 2 – Лабораторная прядильная установка: 1, 8, 13 – электродвигатели 4AA500A4; 2, 10, 14 – редукторы; 3 – шток; 4 – шприц; 5 – фильера; 6 – корыто осадительной ванны; 7 – формируемое волокно; 9 – нитепроводник; 11, 15 – вытяжная пара галет; 12 – ванна пластификационного вытягивания; 16 – фрикцион; 17 – нитеводитель; 18 – бобина с волокном

полученных ионитов, которая составила 1,40 *ммоль-экв/г*. Исследование сорбционно-активных свойств ионообменных материалов проводили в динамическом режиме. Для этого через колонку с ионообменным материалом, находящимся в геле-состоянии, в H^+ - или Na^+ -форме, пропускали раствор сульфата цинка с постоянной скоростью (5,0 *см³/мин*), которую задавали с помощью перистальтического насоса и контролировали по расходомеру. Количество сорбированного цинка устанавливали методом графического интегрирования выходных кривых сорбции, анализируя концентрацию ионов цинка в растворе на входе в ионообменную колонку (C_0) и выходе из неё (C).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что волокнистые материалы более активно, по сравнению с гранулированными ионитами, сорбируют ионы цинка (таблица 1). Количество сорбируемого цинка превышает теоретическое значение COE по сульфогруппам, что, вероятно, объясняется взаимодействием ионов цинка с азотсодержащими группами полимерного субстрата по донорно-акцепторному механизму.

Сопоставление сорбционной активности материалов на основе поли[АН-со-АМПС] в водородной и натриевой формах показало, что на всех этапах ионообменного процесса количество ионов цинка, сорбированных Na^+ -формой материала, меньше, чем в экспериментах с использованием материалов в H^+ -форме, вследствие того, что ионы Na^+ конкурируют с ионами Zn^{2+} в процессе сорбции. Данный эффект пред-

ставлен на рисунке 3 и таблице 2.

Особенности поведения материалов на основе поли[АН-со-АМПС] в процессах ионного обмена представляют существенный интерес, в частности, для создания ионообменных сорбентов, селективных по отношению к катионам d-металлов.

Исследование сорбции ионов Zn^{2+} из растворов сульфата цинка различных концентраций в динамическом режиме показало, что при высоком содержании ионов цинка в растворе (0,1 *ммоль-экв/дм³*) волокнистый ионит достаточно быстро насыщается цинком. Уже при $C/C_0 = 0,05$ количество сорбированного цинка составляет 67 % от COE по сульфогруппам (таблица 3). Максимальное количество сорбированного цинка в результате сверхэквивалентной сорбции в 2,64 раза превышает COE по сульфогруппам. Снижение концентрации ионов цинка в растворе значительно ухудшает динамические характеристики сорбции. Но даже при малом содержании ионов Zn^{2+} (0,001 *ммоль-экв/дм³*) волокнистый материал обладает сверхэквивалентной сорбцией (таблица 3).

Работа с материалами на основе ионогенных сополимеров с большим содержанием АМПС в водных растворах затруднена вследствие сильного их набухания в воде. Кратность набухания образцов поли[АН(70)-со-АМПС(30)] в различных водных средах представлена на рисунке 4. Можно отметить, что наиболее активное набухание полученных ионитов проявляется при отсутствии в воде электролитов.

Таблица 1 – Динамические характеристики сорбции ионов цинка ионитом на основе поли[АН(70)-со-АМПС-Н(30)] из 0,1 N раствора $ZnSO_4$

Тип материала	Динамическая ёмкость по цинку, <i>ммоль-экв/г (мг/г)</i>			Отношение количества сорбированного цинка к COE		
	$^1C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$
Волокнистый	0,97 (51,70)	1,90 (101,90)	3,83 (125,30)	0,67	1,31	2,64
Гранулированный	0,06 (1,81)	1,51 (49,27)	3,34 (109,30)	0,04	1,04	2,30

Примечание: здесь и в следующих таблицах $^1C/C_0 = 0$ – активный этап сорбции, когда все ионы цинка задерживаются ионитом; $C/C_0 > 0$ – «проскок», т. е. появление задерживаемых ионов в растворе; $C/C_0 = 0,95$ – завершающий этап сорбции, когда практически все ионы цинка (95 %) остаются в растворе

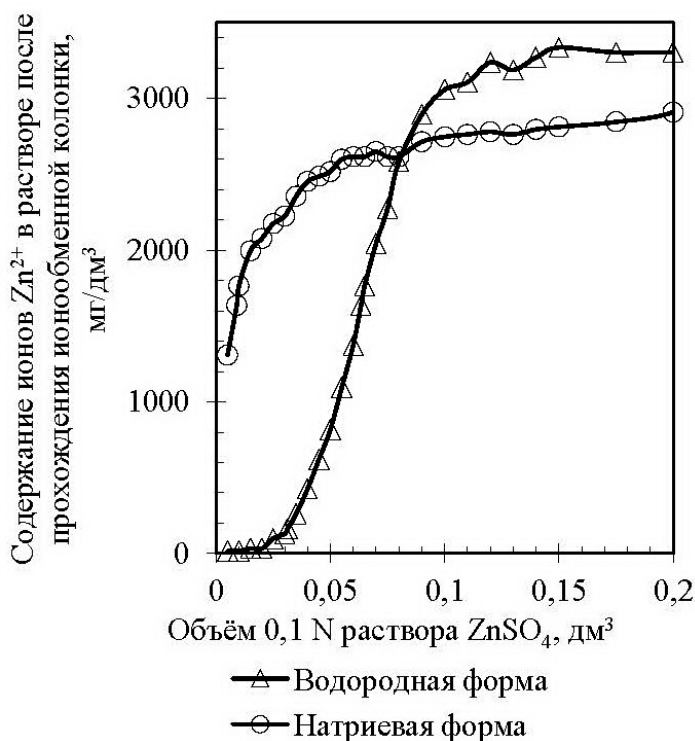


Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции ионов Zn^{2+} из 0,1 N раствора $ZnSO_4$ гранулированным ионитом на основе поли[АН(70)–со–АМПС(30)] в H^+ - и Na^+ -формах

Таблица 2 – Динамические характеристики сорбции ионов цинка из 0,1 N раствора $ZnSO_4$ гранулированным ионитом на основе поли[АН(70)–со–АМПС(30)] в H^+ - и Na^+ -формах

Форма материала	Динамическая ёмкость по цинку, ммоль-экв/г (мг/г)			Отношение количества сорбированного цинка к COE		
	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$
H^+ -форма	0,06 (1,81)	1,51 (49,27)	3,34 (109,30)	0,04	1,04	2,30
Na^+ -форма	0 (0)	0,31 (10,14)	2,38 (77,78)	0	0,21	1,64

Таблица 3 – Динамические характеристики сорбции ионов цинка из раствора $ZnSO_4$ с различной концентрацией волокнистым ионитом на основе поли[АН(70)–со–АМПС-Н(30)]

Концентрация раствора $ZnSO_4$, моль-экв/дм ³	Динамическая ёмкость по цинку, ммоль-экв/г (мг/г)			Отношение количества сорбированного цинка к COE		
	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$	$C/C_0 = 0,05$	$C/C_0 = 0,50$	$C/C_0 = 0,95$
0,100	0,97 (51,70)	1,90 (101,90)	3,83 (125,30)	0,67	1,31	2,64
0,001	0 (0)	0,71 (23,10)	2,44 (79,7)	0	0,59	2,03

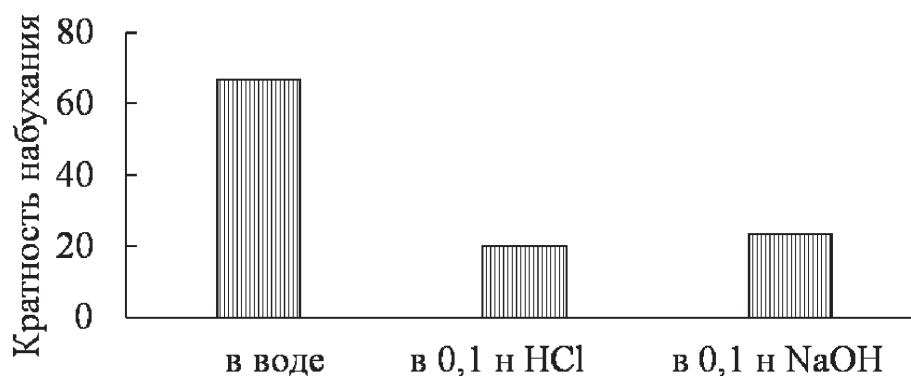


Рисунок 4 – Кратность набухания гранулированных поли[АН(70)–со–АМПС(30)] в различных средах

Показано, что волокнистый ионит, по сравнению с гранулированным, обладает большей динамической емкостью по отношению к ионам цинка. На начальных этапах сорбции количество сорбированных ионов цинка волокнистым материалом составляет 67 % от теоретической СОЕ, гранулированным – всего 4 %. Превышение количества сорбированных волокнистым ионитом ионов Zn^{2+} над теоретическим значением СОЕ при сорбции из раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0,1 *моль-экв/дм³* составляет 2,6 раза, гранулированным ионитом – 2,3 раза. При уменьшении содержания ионов Zn^{2+} в растворе до 0,001 *моль-экв/дм³* это превышение составляет 2,03 раза (в случае волокнистого ионообменника). На примере гранулированных ионитов показано, что при переходе от водородной к натриевой форме ионита превышение количества сорбированных ионов цинка над значением теоретической СОЕ снижается от 2,30 до 1,64, соответственно. Предполагается, что явление сверхэквивалентной сорбции ионитами может

быть вызвано взаимодействием ионов цинка с азотсодержащими группами волокнообразующего ионогенного сополимера по донорно-акцепторному механизму.

Ввиду значительной гидрофильности материалов на основе поли[АН–со–АМПС], дальнейшее увеличение сорбционной емкости ионитов за счет увеличения доли звеньев АМПС возможно только после создания межмолекулярных сшивок в их структуре. Это обеспечит возможность работы с ионообменными материалами, содержащими до 40–90 % (от массы мономеров) АМПС.

Статья подготовлена по материалам доклада Международной научной-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде, обуви (ICTAI-2022)», которая состоялась 23–24 ноября 2022 года в учреждении образования «Витебский государственный технологический университет» (Республика Беларусь).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вольф, Л. А. (1971), *Волокна специального назначения*, Москва, 1971, 223 с.

REFERENCES

1. Vol'f, L. A. (1971), *Volokna special'nogo naznacheniya* [Special purpose fibers], Moscow, 1971, 223 p.

2. Вольф, Л. А. (1980), *Волокна с особыми свойствами*, Москва, 1980, 240 с.
3. Зверев, М. П. (1981), *Хемосорбционные волокна*, Москва, 1981, 191 с.
4. Салдадзе, К. М., Пашков, А. Б., Титов, В. С. (1960), *Ионообменные высокомолекулярные соединения*, Москва, 1960, 356 с.
5. Soldatov, V. [et al.] (2004), *New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers*, Lublin, 2004, 127 p.
6. Chiu, H. T. [et al.] (2011), Fabrication of electro-spun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme, *eXPRESS Polymer Letters*, 2011, Vol. 5, № 4, P. 308–317.
7. Огородников, В. А., Щербина, Л. А., Чикунская, В. М. (2018), Ионообменные свойства материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с различными кислотными сомономерами, *Полимерные материалы и технологии*, 2018, Т. 4, № 1, С. 47–56.
8. Щербина, Л. А. (2020), Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты, *Химические волокна*, 2020, № 6, С. 24–29.
2. Vol'f, L. A. (1980), *Volokna s osobymi svojstvami* [Fibers with special properties], Moscow, 1980, 240 p.
3. Zverev, M. P. (1981), *Hemosorbcionnye volokna* [Chemisorption fibers], Moscow, 1981, 191 p.
4. Saldadze, K. M., Pashkov, A. B., Titov, V. S. (1960), *Ionoobmennye vysokomolekulyarnye soedineniya* [Ion-exchange high-molecular compounds], Moscow, 1960, 356 p.
5. Soldatov, V. [et al.] (2004), *New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers*, Lublin, 2004, 127 p.
6. Chiu, H. T. [et al.] (2011), Fabrication of electro-spun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme, *eXPRESS Polymer Letters*, 2011, Vol. 5, № 4, P. 308–317.
7. Ogorodnikov, V.A. Shcherbina, L.A., Chykunskaya, V. M. (2018), Ion-exchange properties of materials based on fiber-forming copolymers of acrylonitrile with various acidic somonomers [Ionoobmennye svojstva materialov na osnove voloknoobrazuyushchih sopolimerov akrilonitrila s razlichnymi kislotnymi somonomerami], *Polimernye materialy i tekhnologii – Polymer materials and technology*, 2018, Vol. 4, № 1, pp. 47–56.
8. Shcherbina, L. A. (2020), Synthesis and properties of copolymers based on acrylonitrile and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid [Sintez i svojstva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-akrilamid-2-metilpropansul'fo-kisloty], *Himicheskie volokna – Chemical fibers*, 2020, № 6, pp. 24–29.

Статья поступила в редакцию 03. 10. 2022 г.