

МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ*

MODIFICATION OF FIBROUS MATERIALS TO INCREASE THEIR SORPTION ACTIVITY

Ф.А. БЫКОВ, Е.Л. ВЛАДИМИРЦЕВА, Н.Л. ОВЧИННИКОВ, М.Ф. БУТМАН, О.И. ОДИНЦОВА

F.A. BYKOV, E.L. VLADIMIRTSEVA, N.L. OVCHINNIKOV, M.F. BUTMAN, O.I. ODINTSOVA

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

E-mail: elvladimirtseva@mail.ru

Предложена методика модификации свойств хлопчатобумажного и полиакрилонитрильного волокнистых материалов с применением природного бентонита и обогащенного TiO_2 -pillарированного монтмориллонита. Иммобилизация частиц алюмосиликатов на поверхности волокнистых материалов повышает их сорбционную активность по отношению к органическим красителям. Появление такого эффекта обусловлено состоянием поверхности волокнистого материала, его электростатическими характеристиками. Присутствие на волокне частиц модифицированного бентонита позволяет удалить до 95 % красителя из раствора. Кроме того, в зависимости от вида закрепленных на волокне частиц волокно приобретает способность к самоочищению от органических красителей или защиту от УФ-излучения.

A method for modifying the properties of cotton and polyacrylonitrile fibrous materials using natural bentonite and TiO_2 -enriched pillared montmorillonite is proposed. The immobilization of aluminosilicate particles on the surface of fibrous materials increases their sorption activity with respect to organic dyes. This effect is determined by the state of the surface of the fibrous material, its electrostatic characteristics. The presence of modified bentonite particles on the fiber makes it possible to remove up to 95% of the dye from the solution. In addition, the fiber acquires the ability to self-clean from organic dyes or protection from UV radiation, depending on the type of particles attached to the fiber .

Ключевые слова: волокнистый материал, алюмосиликаты, модификация, сорбция, бентонит, TiO_2 -pillарированный монтмориллонит, краситель, УФ-излучение, самоочищение.

Keywords: fibrous material, aluminosilicates, modification, sorption, bentonite, TiO_2 -pillared montmorillonite, dye, UV radiation, self-cleaning.

* Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008, с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Основная цель модификации текстильных материалов состоит в придании им новых характеристик, необходимых при дальнейшей эксплуатации. Для синтетических волокон этого добиться проще, для натуральных – сложнее. Одним из путей изменения свойств полимерных материалов, в том числе и волокнистых, является метод малых добавок, а именно распределение по поверхности волокна или внедрение в его структуру веществ, незначительное количество которых по отношению к массе волокнистого полимера способно кардинально влиять на его характеристики [1].

На кафедре химической технологии волокнистых материалов совместно с кафедрой технологии керамики и электрохимических производств ИГХТУ не первый год ведутся исследования по модификации текстиля различной химической природы и назначения путем закрепления на его поверхности микрочастиц нерастворимых алюмосиликатов.

Известно, что нерастворимые алюмосиликаты широко применяются в качестве адсорбентов для удаления синтетических красителей из отработанных растворов как у нас в стране, так и за рубежом [2-4]. Высокая сорбционная активность, термическая и химическая стабильность, а также дешевизна, большие запасы, возможность утилизации, а в некоторых случаях и регенерации делают экономически целесообразным применение глин в процессах очистки воды [5-7].

Наиболее часто в качестве адсорбентов используются бентонитовые глины, которые в первую очередь состоят из минералов группы монтмориллонита (ММ). Строение этого минерала представляет собой сочетание двойного слоя обращенных вершинами друг к другу кремнекислородных тетраэдров (Т) с расположенным между ними слоем алюмогидроксильных октаэдров (О) [8]. Эти слои характеризуются изоморфными замещениями, например, Al_3^+ на Si_4^+ в Т слое и/или Al_3^+ на Mg_2^+ в О слое, что обуславливает ярко выраженную способность монтмориллонитовых глин к ионному обмену [9-12].

Благодаря такому строению ММ обладают высокими адсорбционными характеристиками, повысить которые, а также придать новые свойства возможно путем интеркалирования в межслоевое пространство ММ различных катионов неорганического происхождения. Введение дополнительного элемента в структуру повышает сорбционную активность природных минералов и придает им новые функциональные свойства. Так, обогащение бентонита оксидом титана (TiO_2) придает ему фотоактивность, что позволит не только эффективно сорбировать краситель, но и активировать его разрушение под действием инсоляции.

Ранее были проведены исследования по созданию композиционного материала, включающего волокнистый материал в качестве основы, на которой закрепляется минеральный сорбент: натуральный бентонит (НБ) и обогащенный TiO_2 (МБ) [13-15]. Доказано, что частицы алюмосиликата достаточно прочно фиксируются на волокнах различной химической природы – натуральных и синтетических, равномерно распределяясь по их поверхности. Предварительные исследования показали, что наиболее высокие сорбирующие свойства по отношению к синтетическим красителям НБ и МБ проявляют в сочетании с натуральными волокнами, такими, как шерсть или хлопок. Также неплохие результаты были получены с полиакрилонитрильным волокном, которое без присутствия алюмосиликатов обладает крайне низкой сорбционной способностью.

Настоящая работа продолжает эти исследования и направлена на углубленное изучение сорбционных свойств композиционных материалов, полученных при иммобилизации частиц монтмориллонита на поверхности волокнистого полимера, а также их возможного самоочищения от сорбата под действием ультрафиолета.

Методы исследования

В качестве основы композиционного сорбента использовались волокнистые материалы различной химической природы: хлопчатобумажное волокно (Хл), прошедшее обработку в виде щелочной отварки

для придания ему гидрофильных свойств, и полиакрилонитрил (ПАН). На волокно из водной дисперсии наносили природный бентонит – минерал светлого цвета с брутто-формулой $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot NaO \cdot nH_2O$ и монтмориллонит, искусственно обогащенный TiO_2 методом гидротермально активированной интеркаляции гидроксокомплексов титана [16].

Модификация волокнистого материала алюмосиликатами производилась из водной дисперсии при постоянном перемешивании в течение 20 мин.

Содержание алюмосиликатов на волокне контролировали гравиметрическим методом путем взвешивания предварительно высушенного до постоянной массы материала на аналитических весах OHAUS Pioneer PR224 с точностью до 0,0001 г.

Для определения сорбционной активности полученных композиционных материалов произвели расчет их статической обменной емкости (СОЕ). Для этого использовалась методика, разработанная в НИИ Минерального сырья [17]. Для расчета использована формула:

$$COE = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.})V}{g}, \quad (1)$$

где g – масса сухого сорбента, г; V – объем раствора красителя, л; $C_{исх.}$ – исходная концентрация красителя, мг/л; $C_{равн.}$ – равновесная (остаточная) концентрация красителя в растворе после перемешивания с сорбентом в течение времени t , мг/л.

Сорбция осуществляется путем интенсивного перемешивания раствора модельного красителя метиленового синего с концентрацией 0,1 г/л, который традиционно применяется в подобных исследованиях, с композитом в условиях термостатирования при температуре 20-25 °С в течение времени, необходимого для достижения равновесной сорбции [18]. Изменение оптической плотности испытуемого раствора оценивали каждые 5 мин на приборе КФК-3-30МЗ. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Для расчета степени удаления красителя E использовали формулу:

$$E = \frac{C_{исх.} - C_{равн.}}{C_{исх.}} \cdot 100. \quad (2)$$

Для оценки скорости фоторазложения красителя проведены исследования с применением лампы UVB-313 с диапазоном УФ-излучения 313 нм. Навески волокна массой 1 г, исходные и модифицированные, окрашенные красителем метиленовым синим, в виде ковриков размерами 5*10 см облучали в интервале от 0 до 24 часов с шагом в 4 часа.

Интенсивность окрашивания композиционного материала и его обесцвечивание под действием УФ-излучения контролировали по величине коэффициента отражения на спектрофотометре модели YS 3010 при длине волны $\lambda=610$ нм с последующим расчетом K/S с применением теории Кубелки-Мунка, описывающей взаимосвязь явлений поглощения, отражения и рассеяния света [19]. Расчет проводился по формуле:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (3)$$

где R – коэффициент диффузного рассеяния света; K – коэффициент поглощения света; S – коэффициент рассеяния света.

Результаты и обсуждение

Выбор для исследования хлопчатобумажного и полиакрилонитрильного волокна обусловлен высокой сорбционной активностью этих волокон по отношению к частицам алюмосиликатов [14].

В табл. 1 приведены данные о размерах частиц используемых в работе НБ и МБ и количественном содержании их на волокне.

Таблица 1

Параметры		НБ	МБ
Размер частиц, мкм		0,75*/0,28**	0,25/0,20
Содержание на волокне, масс. %	Хлопок	5,5	8,5
	ПАН	1,7	2,0

В первые минуты обработки частицы природного бентонита имеют больший размер, чем пилларированного. Однако при активном перемешивании изначально более крупные частицы НБ диспергируют-

ся и их величина практически сравнивается с МБ.

Масса волокна после обработки дисперсией алюмосиликатов в большей степени меняется у хлопка. Известно, что и природный бентонит, и хлопчатобумажное волокно приобретают в воде отрицательный заряд, поэтому двойной электрический слой мешает иммобилизации НМ на его поверхности. Но поскольку в работе использовано натуральное хлопковое волокно низкого сорта, имеющее высокую степень дефектности структуры, в его микропорах и микротрещинах происходит фиксация большинства частиц НМ. В случае с МБ заряд алюмосиликата скомпенсирован, что позволяет минералу равномерно распределяться по всей поверхности волокна. Подробно этот момент разбирается авторами в статьях [14, 15].

ПАН приобретает в воде положительный заряд, однако, являясь синтетическим волокном, практически не имеет дефектов, количество закрепленных частиц как природного, так и модифицированного бентонитов на нем примерно одинаково [14, 15].

О сорбционных способностях исходных и модифицированных алюмосиликатами волокон судили по степени поглощения красителя из раствора в зависимости от времени контакта с адсорбентом при активном перемешивании.

На рис. 1 и 2 приведено изменение концентрации растворов красителя метиленового синего (0,1 г/л) при контакте с волокнистыми материалами.

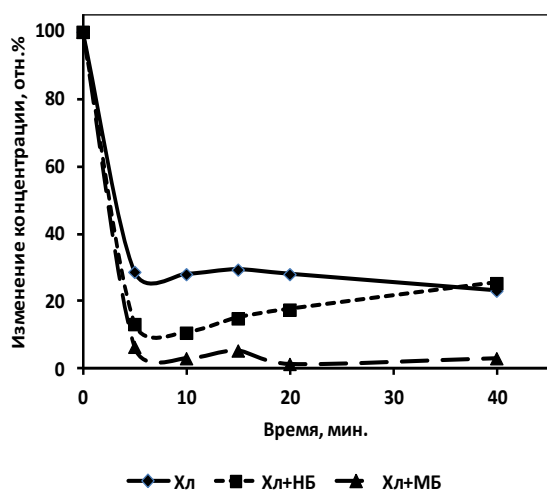


Рис. 1

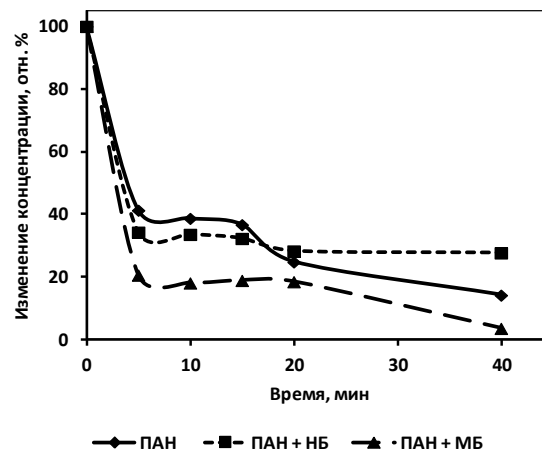


Рис. 2

Из представленных рисунков видно, что присутствие на волокне как НБ, так и МБ заметно повышает сорбционные свойства волокон, особенно в первые минуты процесса: за 5-10 мин пребывания модифицированного волокна в растворе им извлекается на 20-30 % больше красителя, чем «чистым» материалом. Наиболее высокую сорбционную активность при этом проявляют композиции волокно+МБ, что подтверждают данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Волокно	СОЕ, мг/г		
	исходное	модифицированное	
		НБ	МБ
Хлопок	0,23	0,52	0,85
ПАН	0,12	0,34	0,76

Сорбционная емкость по отношению к метиленовому синему хлопкового волокна в сочетании с МБ возрастает при формировании в дефектах структуры волокнообразующего полимера дополнительного объема за счет присутствия пилярного материала. Создается своеобразный синергетический эффект.

Кроме того, увеличение по сравнению с НБ содержания в МБ наноразмерного оксида титана (TiO_2) в форме пиляров, представляющих собой смесь фаз анатаза и рутила, придает композиционному материалу возможность самоочищения от поглощенного красителя под действием инсоляции или направленного УФ-излучения.

В качестве примера на рис. 3 представлены данные по выцветанию волокон

хлопка после максимально возможного поглощения красителей. Аналогичные результаты получены и для ПАН-волокна.

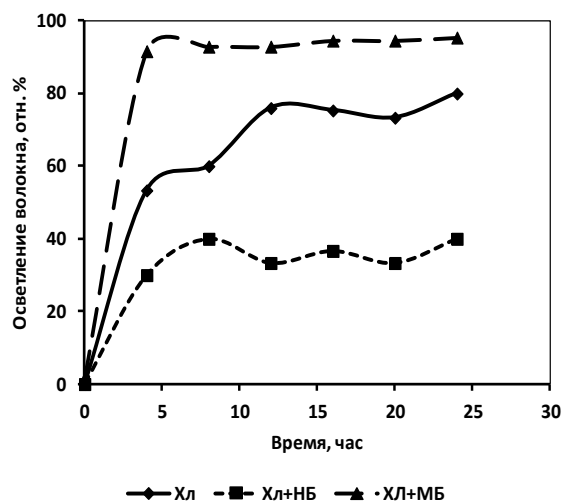


Рис. 3

Под действием УФ-излучения нанесенные на волокно красители разрушаются – интенсивность окраски снижается на 30–60%. При этом наибольшее снижение происходит в присутствии на волокне МБ, который активно проявляет свойства фотоактиватора. В отличие от TiO_2 -обогащенного монтмориллонита, НБ, напротив, проявляет протекторные свойства и замедляет деструкцию поглощенных волокном красителей. Вероятнее всего, такой эффект связан с существенным различием в поглощательной способности УФ-излучения НБ и МБ [14, 15]. Отражательная способность НБ снижает интенсивность воздействия квантов света на поверхность волокна, особенно в местах неровностей его структуры, где в основном иммобилизованы частицы. В отличие от НБ, TiO_2 -пилларированный монтмориллонит, находясь в форме наноразмерного оксида, под действием УФ-излучения в сочетании с кислородом воздуха генерирует на поверхности волокнистого материала электронно-дырочные пары, способствующие возникновению активных радикалов, которые оказывают деструктивное воздействие на органические молекулы, обесцвечивая сорбированный краситель [20].

ВЫВОДЫ

Исследование показало, что модификация поверхности натурального или синтетического волокнистого материала частицами натурального или обогащенного оксидом титана монтмориллонита позволяет получать ряд востребованных технологических эффектов. К ним относятся повышение сорбционной активности волокон по отношению к синтетическим красителям, протекторные свойства по отношению к действию УФ-излучения и самоочищающие свойства материала. При этом если сорбционные показатели волокнистых материалов возрастают при фиксации на их поверхности как НБ, так и МБ (с TiO_2 -пилларированным монтмориллоном в большей степени), то защита от УФ-излучения или активация фотодеструкции под его воздействием зависит от того, какой вид алюмосиликата используется – нативный или пилларированный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
3. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1985. 335 с.
4. Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. Перспективы создания волокнистых сорбционно-ионообменных материалов на основе природного минерального сырья // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 134...137.
5. McClellan, A.L., Hamsberger H.F. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces // J. Colloid Interface SCL. 1962. V. 23. P. 577...599.
6. Барнабишвили, Д.Н., Цицишвили Г.В., Годдзе Н.И. Поверхностные явления на алюмосиликатах. Тбилиси: Мецниереба, 1965. 81 с.
7. Farkas A.I. Dekany Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite // Colloid Polymer Sci., 2001, V. 279. P.459.
8. Kuschel B., Gille W. Schweiger W. Analysis of the morphology of hectorite by use of small-angle Xray scattering // Colloid Polym Sci. 2000. V. 278. P. 805...809.
9. Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 83...91.

10. Уорелл У. Глины и керамическое сырье: [пер. с англ.]; под ред. В.П. Петрова. М.: Мир, 1978. 236 с.

11. Evtukhov S.A., Berezyuk V.G. Sorption properties of natural aluminosilicates (clay, loam, sandy loam, zeolite) // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Т. 76, № 9. С. 1414...1417.

12. Злочевская Р.И., Зиангиров Р.С., Сергеев Е.М., Рыбачук А.Н. Исследование свойств связанной воды и двойного электрического слоя системы «глины – раствор» // Связанная вода в дисперсных системах. 1970. Вып. 1. С. 102...138.

13. Быков Ф.А., Наливаева А.М., Владимирцева Е.Л. Модификация волокон бентонитовыми глинами // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2021. № 3. С. 82...86.

14. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Владимирцева Е.Л., Быков Ф.А. Композиционные материалы на основе волокнистых полимеров и бентонита, модифицированного оксидом титана // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6 (396). С. 167...173.

15. Овчинников Н.Л., Владимирцева Е.Л., Быков Ф.А., Изюмова О.С., Бутман М.Ф. Получение самоочищающихся композитов шерстяное волокно – TiO₂-пилларный монтмориллонит с УФ-протектными свойствами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59, № 3. С. 298...304.

16. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxocomplexes // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V.9. P. 364...378. – doi: 10.3762/bjnano.9.36

17. СТО РосГео 08-002-98. Технологические методы исследования минерального сырья.

18. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1983. 208 с.

19. Кричевский Г.Е. Методы исследования в текстильной химии: справочник. М.: Легпромбыт-издат, 1993. 401 с.

20. Mills A., Hunte S.L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S. Physical chemistry of filled polymers. M.: Chemistry, 1977. 304 s.

2. Rodionov A.I., Klushin V.N., Toroshnikov N.S. Environmental protection technique. M.: Chemistry, 1989. 512 p.

3. Yakovlev S.V. Purification of industrial wastewater. M.: Stroyizdat, 1985. 335 p.

4. Kondratyuk E.V., Komarova L.F. Prospects for the creation of fibrous sorbent-ion-exchange materials

based on natural mineral raw materials // Izvestia vuzov. Chemistry and Chemical Technology, 2009. Vol. 52, Issue 2, pp. 134...137.

5. McClellan, A.L., Hamsberger H.F. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces // J. Colloid Interface SCL. 1962. V. 23. P. 577...599.

6. Barnabikhvili D.H., Hijikhvili G.V., Gogodze N.I. Surface phenomena on aluminosilicates. Tbilisi: Metzniere-ba, 1965. 81 p.

7. Farkas A.I. Dekani Interlayer adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite // Science of colloidal polymers, 2001, vol. 279, p. 459.

8. Kuschel B., Gille W. Schweiger W. Analysis of hectorite morphology using small-angle X-ray scattering // Colloidal polymerization. 2000. Vol. 278. P. 805...809.

9. Pushcharovsky D.Yu. Structural mineralogy of silicates // Sorosovsky Educational Journal. 1998. No. 3. P. 83...91.

10. Worell U. Clay and ceramic raw materials: trans. from eng.; edited by V.P. Petrov. M.: Mir, 1978. 236 p.

11. Evtukhov S.A., Berezyuk V.G. Sorption properties of natural aluminosilicates (clay, loam, sandy loam, zeolite) // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76, No. 9. P. 1414...1417.

12. Zlochevskaya R.I., Zianguirov R.S., Sergeev E.M., Rybachuk A.N. Investigation of the properties of bound water and a double electric layer of the "clay-solution" system // Bound water in dispersed systems. 1970. Issue 1. Pp. 102...138.

13. Bykov F.A., Nalivaeva A.M., Vladimirtseva E.L. Modification of fibers by bentonite clays // Bulletin of Young Scientists of the St. Petersburg State University of Technology and Medicine. 2021. No. 3. pp. 82...86.

14. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Vladimirtseva E.L., Bykov F.A. Composite materials based on fibrous polymers and bentonite modified with titanium oxide // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021. No. 6 (396). P. 167...173.

15. Ovchinnikov N.L., Vladimirtseva E.L., Bykov F.A., Izumova O.S., Butman M.F. Obtaining self-cleaning composites wool fiber - TiO₂-pillar montmorillonite with UV-protective properties // Physicochemistry of the surface and protection of materials. 2023. Vol. 59, No. 3. Pp. 298...304.

16. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Photocatalytic and adsorption properties of columnar montmorillonite TiO₂ obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxocomplexes // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V.9. pp. 364...378. – doi: 10.3762/bjnano.9.36

17. СТО РосГео 08-002-98. Technological methods of mineral raw materials research.

18. Тарасевич Ю. И. Natural sorbents in water purification processes. Kiev: Naukova dumka, 1983. 208 p.