

Получение и исследование свойств поли[акрилонитрил–со–2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты] как полимерной основы волокнистых ионообменных материалов

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

*Белорусский государственный университет пищевых
и химических технологий, Республика Беларусь*

Аннотация. С целью разработки технологии получения волокнистых ионитов синтезированы модельные образцы ионогенных сополимеров акрилонитрила (АН) и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) в диметилсульфоксиде (ДМСО) при содержании кислотного сомономера (КС) в реакционной смеси (РС) 0, 20, 25, 30 и 40 % (от массы мономеров) и на их основе получены ионообменные материалы. Оценены кинетические и макрокинетические параметры свободно-радикального процесса синтеза сополимеров АН и АМПС (при содержании АМПС до 30 % от массы мономеров в РС) при температуре 75 °С. Определены значения их характеристической вязкости. Показано, что содержание КС в исходной реакционной смеси не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров.

Оценена, в сопоставлении, способность поли[АН–со–АМПС], синтезированных при содержании АМПС в РС 25, 30 и 40 % (от массы мономеров) сорбировать ионы s- и d-металлов из 0,1 н растворов сорбатов. В качестве таковых использованы соли цинка, магния, никеля, кальция. Установлен эффект сверхэквивалентной сорбции ионов исследованных металлов, в максимальной степени проявляющийся в случае ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} . Предполагается, что он может быть обусловлен взаимодействием ионов металлов с азотсодержащими группами волокнообразующего ионогенного сополимера АН и АМПС по донорно-акцепторному механизму.

Полученные данные позволяют рассматривать возможность создания на основе поли[АН–со–АМПС] высокоэффективных волокнистых сорбентов.

Ключевые слова: акрилонитрил, 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота, синтез, сополимер, ионит, сорбция, статическая обменная емкость.

Информация о статье: поступила 20 сентября 2024 года.

Статья подготовлена по материалам доклада Международной научно-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде, обуви (ICTAI-2024)», которая состоялась 20–21 ноября 2024 года в учреждении образования «Витебский государственный технологический университет» (Республика Беларусь).

Preparation and study of the properties of poly[acrylonitrile–co–2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid] as a polymer base for fibrous ion-exchange materials

**Vera M. Chygunskaya, Leonid A. Shcherbina,
Iryna A. Budkute, Valery A. Ogorodnikov**

*Belarusian State University of Food and Chemical Technologies,
Republic of Belarus*

Abstract. In order to develop a technology for producing fibrous ion exchangers, model samples of ionogenic copolymers of acrylonitrile (AN) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) in dimethyl sulfoxide (DMSO) were synthesized with an acid monomer (AC) content in the reaction mixture (RM) of 0, 20, 25, 30 and 40 % (from the mass of monomers) and ion exchange materials were obtained on their basis. The kinetic and macrokinetic parameters of the free-radical process of synthesis of AN and AMPS copolymers (with an AMPS content of up to 30 % (of the monomer weight in RM) at a temperature of 75 °C were estimated. The values of their intrinsic viscosity were determined. It was shown that the content of AC in the initial reaction mixture did not significantly affect the molecular weight characteristics of the obtained copolymers.

The ability of poly[AN–co–AMPS] synthesized with an AMPS content of 25, 30, and 40 % (from the mass of monomers) in RM to sorb ions of s- and d-metals from 0.1 N sorbate solutions was estimated and compared. Zinc, magnesium, nickel, and calcium

salts were used as such. The effect of superequivalent sorption of ions of the studied metals was determined, which was manifested to the maximum extent in the case of Zn^{2+} and Mg^{2+} ions. It is assumed that it may be caused by the interaction of metal ions with nitrogen-containing groups of the fiber-forming ionogenic copolymer AN and AMPS by the donor-acceptor mechanism.

The obtained data allow us to consider the possibility of creating highly effective fibrous sorbents based on poly[AN-co-AMPS].

Keywords: acrylonitrile, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, synthesis, copolymer, ion exchanger, sorption, static exchange capacity.

Article info: received September 20, 2024.

The article summarizes the research materials presented at the International Scientific and Technical Conference "International Conference on Textile and Apparel Innovation" (ICTAI-2024), held on November 20–21, 2024 at Vitebsk State Technological University (Republic of Belarus).

Введение

В настоящее время процессы ионного обмена находят широкое применение в различных областях промышленности. Их применение там, где необходимо удалять и (или) разделять ионы различной химической природы, делает сорбцию оптимальным (а иногда единственным) инструментом для таких отраслей, как фармацевтика, металлургия, атомная энергетика, химическая промышленность и других. К основным преимуществам сорбционных процессов можно отнести селективное извлечение (или удаление) ионов из водных сред, получение продуктов высокой чистоты, возможность регенерации (в том числе рекуперации) различных химических веществ и др.

Ионный обмен представляет собой обратимую химическую реакцию, в которой целевой ион из раствора заменяется эквивалентным количеством другого иона того же заряда, присоединенного к иммобилизованной твердой фазе [SenGupta, A.K., 2007]. Морфология иммобилизованной твердой фазы, называемой ионообменником (или ионитом), представляет собой сферу диаметром 75–1000 мкм, мембрану (толщиной 100–10 000 мкм) или композитный лист (толщиной 500–2000 мкм). Морфология этих материалов имеет ряд физико-химических недостатков, которые ограничивают их использование, в том числе невозможность использования в реакторах с сильновзвешенными твердыми частицами из-за закупоривания пор и ограничения массообмена. Кроме того, часто используемой формой частиц ионитов является сфера. В этом случае материал уязвим в отношении давления, оказываемого на него со стороны движущихся потоков во время «работы», что ведет к повреждению ионита [Chiu, H.T. et al., 2011]. Эти ограниче-

ния могут быть преодолены ионообменными волокнами благодаря их анизотропной форме.

В предыдущие десятилетия был предложен ряд ионообменных волокнистых материалов. Так, разработаны хелатные волокна с различными полимерными основами (например, на основе синтетических или натуральных волокон) и функциональными группами (например, амина-, тио-, оксо-, карбоксильные и др. группы) [Shin, D.H. et al., 2004]. По сравнению с ионообменными смолами ионообменные волокна имеют ряд явных преимуществ, в том числе: более высокая скорость процесса сорбции (из-за меньшей длины пути ионов); способность к регенерации безвредными реагентами благодаря размещению функциональных групп на поверхности или вблизи нее [Greenleaf, J.E. et al., 2006]. Ионообменные волокна также можно использовать в реакторах с взвешенными твердыми частицами, что невозможно со смолами, или вводить в фильтрующие материалы или ткани различного назначения. Другие преимущества заключаются в возможности легкого сжатия или разрыхления волокнистых материалов в соответствии с эксплуатационными требованиями, а также гибкость в использовании или при удалении растворимых загрязнителей. Ионообменные волокна также имеют уникальное преимущество, по сравнению с гранульными ионитами, благодаря возможности их переработки в разнообразные текстильные формы [Matsumoto, H. et al., 2006].

Одним из направлений работ в области ионитов является создание волокнистых ионообменных материалов на основе сополимеров акрилонитрила (АН) с сомономерами различной химической природы. Их важными преимуществами являются возможность широкой вариативности химической структуры, устойчивость основ-

ной полимерной цепи к гидролитической деструкции, чрезвычайная устойчивость к микробиологическому воздействию [Чикунская, В.М. и др., 2022; Chiu, H.T., 2011], а также возможность изготовления ионообменного материала в различных формах: гранулы, волокнистые материалы (волокна, нити, тканые и нетканые материалы), пленки, разделительные мембраны. Разнообразие форм дает возможность широко варьировать конструктивное оформление ионообменных процессов [Вольф, Л.А., 1980].

Гидрогели, гидрофильные, сшитые полимерные материалы, обладающие отличной водопоглощающей способностью, широко используются для удаления ионов тяжелых металлов. Полимеры, содержащие атомы-доноры электронов, такие как N, S, O и P, способны к образованию координационных связей с тяжелыми металлами.

В качестве сомономера, придающего полимерным материалам вышеперечисленные свойства, широкое применение нашла 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота (АМПС). Так, полиАМПС обладает интересными свойствами, которые могут обусловить множество вариантов ее применения. Такие свойства обусловлены присутствием в его химической структуре сильно ионизируемых сульфатных групп, его рН-чувствительностью и особым «поведением» при набухании [Ahmadian-Alam, L., 2016; Ganguly, S., 2016]. Полимеры, содержащие АМПС, успешно применяются в топливных элементах с полиэлектролитными мембранами [Çavuş, S., 2017], в качестве каталитических мембран для производства биодизельного топлива [Corzo-González, Z. et al., 2017], а также в медицине благодаря их малой токсичности, гидролитической стабильности и антимикробной активности в отношении микроорганизмов [Benkhaled, B.T. et al., 2018; Muñoz-Bonilla, A. et al., 2018]. Кроме того, они используются в широком спектре промышленных продуктов, таких как косметические средства, покрытия, клеи [Williams, P.A., 2007].

Объекты, методы и средства исследования

С целью варьирования композиционного состава сорбционно-активных материалов на основе сополимеров АН, в ходе их синтеза в реакционную среду вводили АМПС от 20 до 30 % (от общей массы сомономеров). За основу условий проведения синтеза были выбраны следующие параметры процесса получения волокнообразующих сополимеров АН. Общая концентрация сомономеров составляла 35 % (от массы реакционной смеси

(РС)). В качестве инициатора свободно-радикальной сополимеризации использовали динитрил азодиоомаляную кислоту (ДАК) в количестве 0,08 % (от массы РС) [Щербина, Л.А. и др., 2022]. Исходя из ранее полученной информации [Щербина, Л.А. и др., 2022], предполагалось, что данная дозировка ДАК должна обеспечить характеристическую вязкость волокнообразующих сополимеров АН, синтезируемых в диметилсульфоксиде (ДМСО) при $(75 \pm 0,1)$ °С, на уровне не менее 1,64 дл/г, что позволит обеспечить хорошую прядимость прядильных растворов на основе поли[АН-со-АМПС], а также свойства волокон, приемлемые для текстильной переработки и последующей эксплуатации изделий на их основе. В качестве растворителя использовали ДМСО, как имеющий ряд преимуществ перед используемым в производстве полиакрилонитрильных волокон диметилформамидом (ДФ). Максимальная продолжительность синтеза ограничивалась возрастанием вязкости реакционной массы в результате накопления сополимера в реакционной среде. В качестве объекта сопоставления в данной серии экспериментов был выбран образец гомополиакрилонитрила (гомоПАН).

Выделение после завершения синтеза сополимеров на основе АН и АМПС осуществляли путем выливания РС тонкой струей в осадитель. В качестве осадителя была использована дистиллированная вода. Выделенные образцы сополимеров промывали осадителем несколько раз до тех пор, пока содержание растворителя в промывной жидкости составляло менее 0,2 % (масс.). Содержание растворителя в промывной жидкости определяли хроматографическим методом [Чеголи, А.С. и др., 1982]. Сушку промытых образцов сополимеров осуществляли до постоянной массы при температурах, не превышающих 60 °С. Гранулирование синтезированных образцов осуществляли механическим методом. Для работы отбирали гранулы размером $(5 \pm 0,5)$ мм. Классификацию гранул по размерам осуществляли с помощью сит.

Для оценки молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров АН был использован метод капиллярной вискозиметрии [Геллер, Б.Э. и др., 2016].

Оценку сорбционно-активных свойств синтезированных ионитов проводили в полудинамическом режиме путем последовательных погружений набухшего ионита в растворы сорбатов. Такая ячеистая модель позволяет имитировать гидродинамический режим непрерывно действующего аппарата вытеснения, заполненного ионообменным материалом. В качестве сорбата были

использованы 0,1 н растворы CaCl_2 , MgSO_4 , NiSO_4 и ZnSO_4 . При экспериментальном определении статической обменной емкости (СОЕ) учитывалось то, что атомы азота в кислой среде могут протонироваться, что приводит к связыванию HCl при подготовке ионита на основе поли[АН-со-АМПС] к эксперименту. Так как это взаимодействие протекает обратимо, то связанную HCl удаляли длительной проточной промывкой ионообменного материала дистиллированной водой. Только после этого проводилось определение СОЕ.

Для определения количества ионогенных групп синтезированных поли[АН-со-АМПС] оценивали предельные значения СОЕ по ионам Na^+ . Для этого навеску сорбента в H^+ -форме массой 1 г (в пересчете на сухой материал) заливали 100 см^3 раствора, содержащего $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$, и оставляли на 2 суток. Емкость ионита определяли титрованием избытка щелочи, оставшейся после реакции нейтрализации, $0,1 \text{ н}$ раствором HCl .

Для определения количества сорбированных ионов металла образец (предварительно набухшего в дистиллированной воде) ионита в H^+ -форме заливали 100 см^3 раствора сорбата. После наступления равнове-

сия определяли равновесные значения pH и концентрацию ионов металла в растворе. Затем ионит извлекали из этого раствора, переносили в новый сосуд и заливали исходным раствором сорбата (второе погружение) в количестве 100 см^3 ; после установления равновесия снова измеряли вышеуказанные параметры системы. Аналогично проводили третье погружение. Концентрацию ионов металла в растворах определяли методом комплексонометрического титрования в присутствии аммиачного буфера и индикатора эриохром черный Т

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов

Данные, иллюстрирующие динамику синтеза в диметилсульфоксиде сополимеров АН с АМПС (рисунок 1), не позволяют выявить принципиального влияния варьирования содержания ионогенного сомономера в РС (в диапазоне от 20 до 30 % (от массы мономеров)) на кинетические параметры этого процесса. Можно отметить, что синтез гомоПАН активируется на более ранних этапах данного процесса, однако протекает менее интенсивно, чем синтез сополимеров АН и ионогенного сомономера.

С целью анализа и обсуждения полученных результатов данные по динамике синтеза гомоПАН и поли[АН-со-АМПС] в ДМСО были аппроксимированы следующей зависимостью:

$$x = b_0 + b_1 \cdot t^a, \quad (1)$$

где x – брутто степень превращения мономеров в сополимер; b_0 , b_1 и a – коэффициенты эмпирической зависимости (аппроксимационной модели); τ – продолжительность процесса, мин.

В таблице 1 представлены параметры эмпирических аппроксимационных зависимостей, которые могут быть использованы для моделирования динамики синтеза гомоПАН, поли[АН-со-АМПС] в ДМСО при 75°C .

Путем ближней экстраполяции зависимости (1) проведена оценка значений индукционного периода и максимальной степени превращения мономеров за 50 и 100 минут синтеза, а также значений скорости, константы скорости, порядка реакции синтеза поли[АН-со-АМПС] в ДМСО (таблица 2).

Как следует из данных, представленных в таблице 2, индукционный период процесса синтеза сополимеров на основе АН, оцененный путем ближней экстраполяции моделей к нулевой степени превращения мономеров,

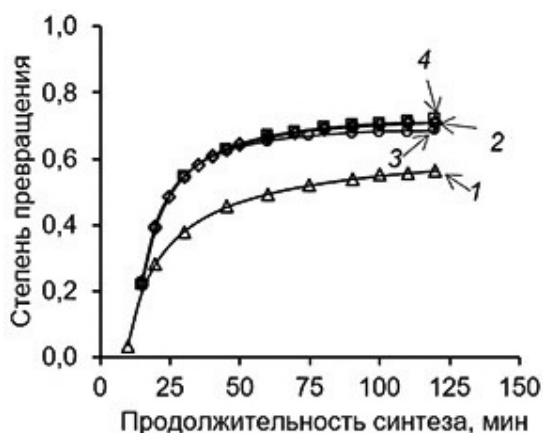


Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН-со-АМПС] при 75°C в ДМСО при содержании АМПС в исходной мономерной смеси, % (от массы мономеров):

1 – 0; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30

Figure 1 – Dynamics of the synthesis of poly[АН-со-АМПС] at 75°C in DMSO with the content of АМПС in the initial monomer mixture, % (by weight of comonomers):

1 – 0; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30

т. е. до пересечения с осью абсцисс, в определенной мере зависит от мономерного состава РС. Процесс сополимеризации характеризуется значениями индукционного периода, которые увеличиваются с 9,3 минут (в случае гомоПАН) до почти 12 минут при введении в реакционную среду АМПС в количестве от 20 до 30 % (от массы мономеров). Скорость образования гомоПАН в ДМСО меньше скорости синтеза ионогенных сополимеров на основе АН не менее, чем на 30 %. В рамках реализованных в работе составов мономерной смеси скорость сополимеризации АН и АМПС мало зависит от содержания ионогенного сомономера в РС: от $7,5 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-3}$ моль/(дм³·с). Что касается кинетического порядка реакции синтеза поли[АН-со-АМПС], то введение в

РС КС снижает порядок реакции с 3,6 (при синтезе гомоПАН) до 2,3 при синтезе сополимеров. Достоверного влияния на данный показатель варьирования содержания ионогенных сомономеров в диапазоне от 20 до 30 % (от массы мономеров) в РС при синтезе в ДМСО также не установлено. Предполагается, что изменение порядка реакции может свидетельствовать об изменении механизма химического процесса. По всей видимости, большие значения скорости реакции при меньших значениях порядка реакции компенсируются более высокими значениями константы скорости реакции.

Достижимая за 50 минут степень превращения мономеров при синтезе гомоПАН составляет около 0,47. Это меньше, чем в случае сополимеризации АН и АМПС (ри-

Таблица 1 – Параметры эмпирических зависимостей вида $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$, моделирующих динамику синтеза сополимеров на основе АН и АМПС в ДМСО при 75 °С

Table 1 – Parameters of empirical dependencies of the form $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$, modeling the dynamics of the synthesis of copolymers based on AN, AMPS in DMSO at 75 °C

Параметры модели	Содержание АМПС в мономерной смеси, % (от массы мономеров)			
	0	20	25	30
b_0	0,68	0,73	0,70	0,75
b_1	- 3,2	- 29,1	- 47,2	- 23,3
α	- 0,7	- 1,5	- 1,7	- 1,4
R	- 0,97	- 0,97	- 0,97	- 0,98
S_{ad}	4,1E-02	3,8E-02	3,9E-02	3,25E-02

Таблица 2 – Интегральные параметры брутто процесса синтеза полимеров на основе АН и АМПС в ДМСО при 75 °С

Table 2 – Integral gross parameters of the synthesis process of polymers based on AN and AMPS in DMSO at 75 °C

Параметры модели	Содержание АМПС в мономерной смеси, % (от массы мономеров)			
	0	20	25	30
Индукционный период, мин	9,3	11,5	11,8	11,7
Скорость реакции, моль/(дм ³ ·с)·10 ³	5,13	8,63	8,88	7,46
Кажущаяся константа скорости реакции, с ⁻¹ ·10 ⁴	0,07	1,34	1,57	1,69
Кажущийся порядок реакции	3,6	2,4	2,3	2,3
Степень превращения мономеров за 50 мин	0,47	0,64	0,63	0,65
Степень превращения мономеров за 80 мин	0,53	0,69	0,67	0,69
Степень превращения мономеров за 120 мин	0,56	0,71	0,68	0,71
Характеристическая вязкость, дл/г	1,24	1,85	1,82	1,84

сунок 2). В рассматриваемых случаях значения степени превращения сомономеров находятся в диапазоне от 0,6 до 0,7.

Важнейшим показателем высокомолекулярных соединений, влияющим на процесс нитеобразования и физико-механические свойства волокнистых материалов, является их молекулярная масса. В качестве показателя молекулярной массы в производственной практике принято использовать характеристическую вязкость, $[\eta]$, определяемую на основе изучения концентрационной зависимости приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) их разбавленных растворов [Геллер, Б.Э., 2016].

Принято, что характеристическая вязкость сополимеров АН связана с молекулярной массой эмпирической зависимостью Марка-Хаувинка-Флори ($[\eta] = K_{\eta} M_{v}^a$), где K_{η} и a зависят от выбранной системы «полимер – растворитель».

По причине отсутствия в научно-технической литературе значений K_{η} и a для сополимеров АН и АМПС различного композиционного состава молекулярную массу синтезированных образцов оценивали посредством определения значений характеристической вязкости

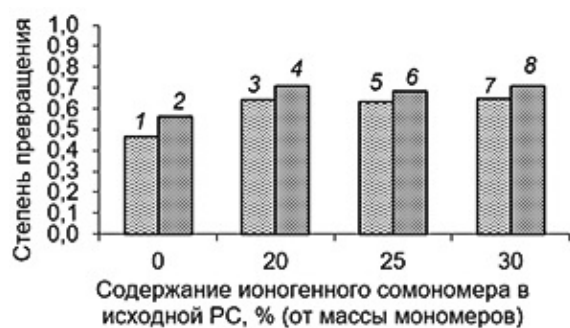


Рисунок 2 – Степень превращения мономеров при синтезе гомоПАН (1, 2) и поли[АН-со-АМПС] (3–8) при 75 °С в ДМСО за 50 (1, 3, 5, 7) минут и при максимальной продолжительности (2, 4, 6, 8) синтеза

Figure 2 – The degree of monomer conversion during the synthesis of homoPAN (1, 2) and poly[AN-co-AMPS] (3–8) at 75 °C in DMSO for 50 (1, 3, 5, 7) minutes and at the maximum duration (2, 4, 6, 8) of synthesis

(рисунок 3), что является общепринятой практикой.

Установлено, что характеристическая вязкость исследуемых модельных образцов сополимеров на основе АН и АМПС больше, чем у гомоПАН. Данное явление может быть объяснено как большими значениями молекулярной массы данных сополимеров, так и термодинамически большим сродством в системе «полимер – растворитель». Последнее может приводить к увеличению гидродинамического объема молекулярных клубков, что, соответственно, проявляется в больших значениях характеристической вязкости.

Априори можно утверждать, что увеличение в первичной структуре сополимера звеньев АМПС (следовательно, увеличение количества ионообменных групп) должно приводить к увеличению количества сорбируемых ионов. Для всех изученных ионитов теоретически рассчитанные и экспериментально определенные величины СОЕ представлены в таблице 3.

Данные о количестве сорбированных ионов Zn^{2+} полученными ионитами при первом, втором и третьем погружении представлены на рисунке 4. Зависимость динамики изменения рН растворов сульфата цинка от продолжительности сорбции приведена на рисунке 5.

Исходя из данных, проиллюстрированных на рисунке 4, можно отметить, что основное количество ионов цинка сорбируется при первом погружении, что под-

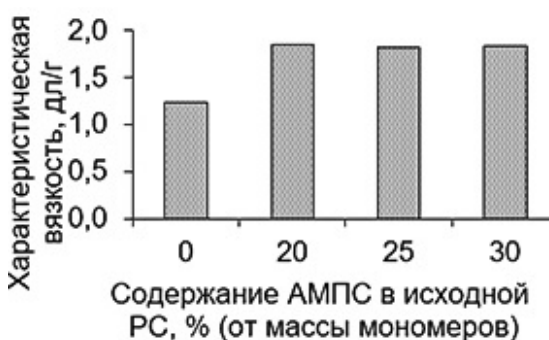


Рисунок 3 – Характеристическая вязкость гомоПАН и поли[АН-со-АМПС], синтезированных в ДМСО

Figure 3 – Intrinsic viscosity of homoPAN and poly[AN-co-AMPS] synthesized in DMSO

Таблица 3 – Значения статической обменной емкости ионитов на основе поли[АН-со-АМПС]

Table 3 – Static exchange capacity values of the ion exchangers based on poly[AN-co-AMPS]

Содержание АМПС в исходной РС, % (от массы мономеров в РС)	СОЕ, ожидаемое исходя из мономерного состава РС, ммоль-экв/г	Фактическая СОЕ по ионам натрия, ммоль-экв/г
25	1,21	1,42
30	1,45	1,45
40	1,93	1,61

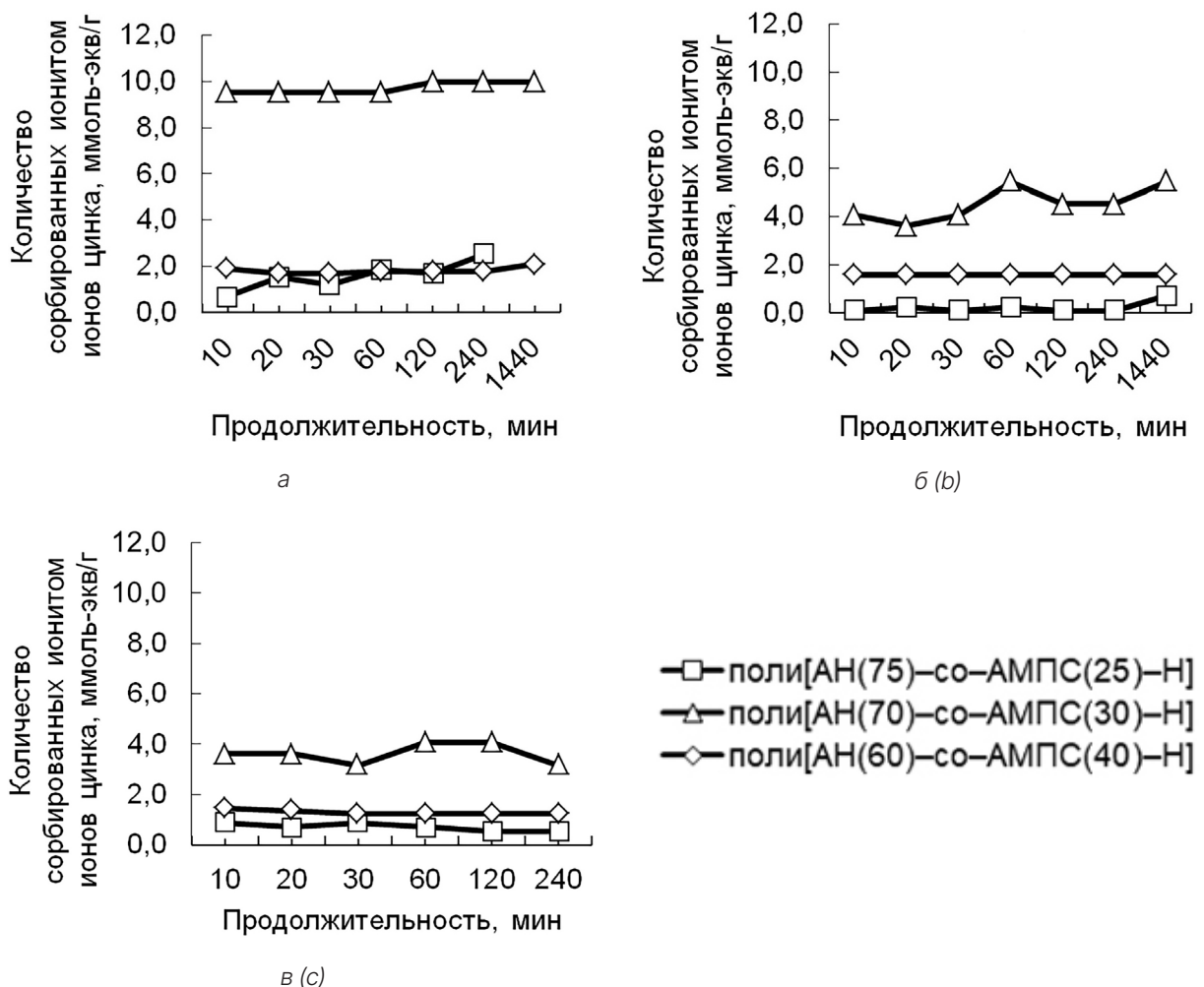


Рисунок 4 – Динамика изменения количества сорбированных ионов Zn²⁺ материалами на основе поли[АН-со-АМПС] из 0,1 н раствора ZnSO₄ при первом (а), втором (б) и третьем (в) погружении
 Figure 4 – Dynamics of changes the amount of sorbed Zn²⁺ ions by materials based on poly[AN-co-AMPS] from a 0,1 N ZnSO₄ solution at the first (a), second (b) and third (c) immersion

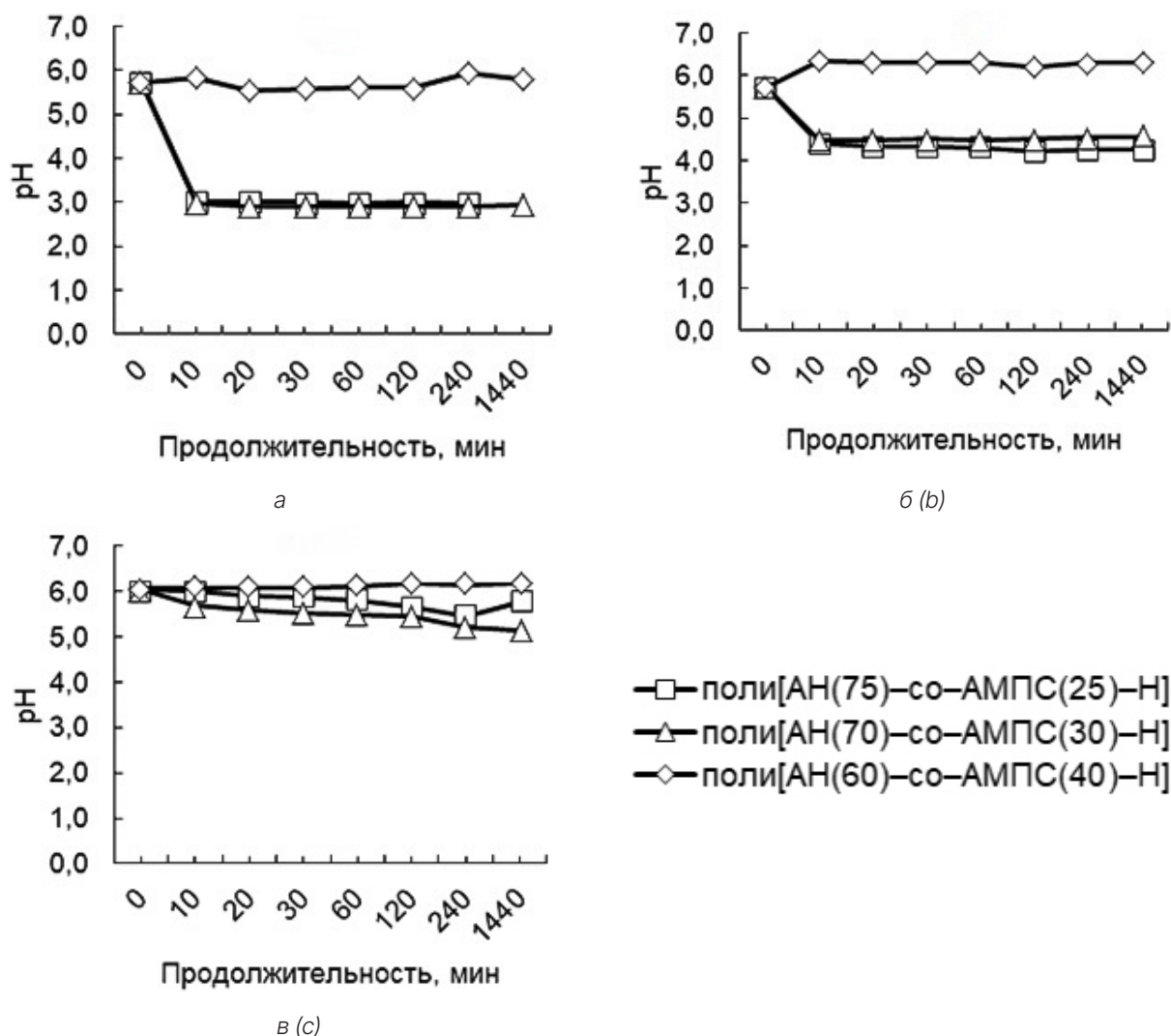


Рисунок 5 – Динамика изменения pH раствора в ходе эксперимента по изучению сорбции ионов Zn^{2+} материалами на основе поли[АН–со–АМПС] из 0,1 н раствора $ZnSO_4$ при первом (а), втором (б) и третьем (в) погружении

Figure 5 – Dynamics of changes in solution pH during an experiment to study the sorption of Zn^{2+} ions by materials based on poly[AN–co–AMPS] from a 0,1 N $ZnSO_4$ solution at the first (a), second (b) and third (c) immersion

тверждают данные по изменению pH раствора (рисунок 5). При этом можно отметить наличие эффекта сверхэквивалентной сорбции ионов Zn^{2+} уже при первом погружении. Наибольшее количество сорбированных ионов отмечено в случае ионита с содержанием АМПС 30 % (от массы мономеров). Принимая во внимание тот факт, что pH раствора практически не изменяется, а сорбция

ионов протекает, можно предположить, что этот процесс обусловлен также необменными взаимодействиями ионов цинка с азотсодержащими группами полимерного субстрата по донорно-акцепторному механизму и (или) «инклюзией» ионов металлов в процессе «усадки» ионита в растворе сорбата.

Обобщенные данные о количестве сорбированных за 3 погружения ионов металлов (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ni^{2+}) представлены на рисунке 6.

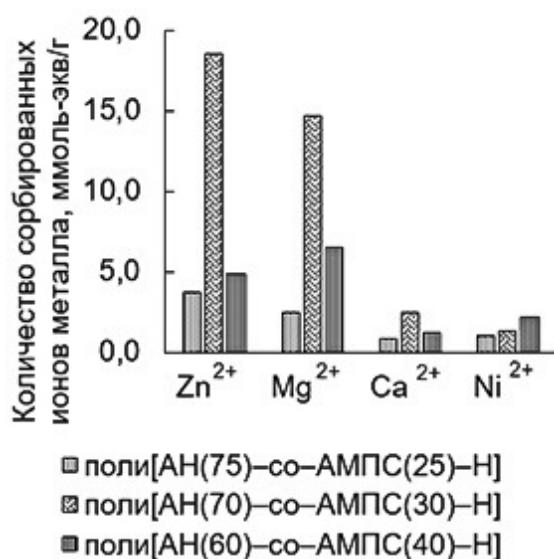


Рисунок 6 – Общее количество сорбированных (за 3 погружения) ионов металлов материалами на основе поли[АН–со–АМПС] из 0,1 н растворов сорбатов

Figure 6 – Total amount of metal ions sorbed (over 3 immersions) by materials based on poly[AN–co–AMPS] from 0.1 N sorbate solutions

Анализ данных, представленных на рисунке 6, указывает на то, что при использовании в качестве сорбата солей магния или цинка количество сорбированных

ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} значительно превышает значения COE, определенные по ионам натрия. Вопреки априорному предположению о зависимости количества сорбированных ионов от состава поли[АН–со–АМПС], в наибольшей степени эффект сверхэквивалентной сорбции проявляется при использовании в качестве сорбата поли[АН(70)–со–АМПС(30)].

Выводы

– Изучена динамика синтеза поли[АН–со–АМПС] в ДМСО при содержании инициатора 0,08 % (от массы РС) и содержании ионогенного сомономера 0, 20, 25 и 30 % (от массы мономеров). Принципиального влияния варьирования содержания АМПС от 20 до 30 % (от массы мономеров) на кинетические параметры процесса синтеза не установлено.

– Определена ионообменная активность ионитов на основе сополимера АН и АМПС с различным содержанием АМПС.

– Получены зависимости количества сорбированных ионов Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ni^{2+} от композиционного состава сополимеров АН и АМПС.

– Отмечен эффект сверхэквивалентной сорбции в случае использования в качестве сорбата растворов $ZnSO_4$ и $MgSO_4$.

– Выдвинуто предположение о том, что процесс сорбции ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} протекает не только по обменному механизму, но и по донорно-акцепторному и (или) «инклюзией» ионов металлов в процессе «усадки» ионита в растворе сорбата.

– На основании результатов исследований, можно отметить возможность создания на основе синтезированных поли[АН–со–АМПС] высокоэффективных, селективных по отношению к ионам Zn^{2+} и Mg^{2+} волокнистых сорбентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Баскакова, Т.И., Кваша, Н.М. и Чеголи, А.С. [1982]. *Аналитический контроль производства синтетических волокон*. Москва: Химия, СССР.

Вольф, Л.А. [1980]. *Волокна с особыми свойствами*. Москва: Химия, СССР.

Геллер, Б.Э., Геллер, А.А. и Щербина, Л.А. [2016]. *Высокомолекулярные соединения. Часть 1. Свойства волокнообразующих полимеров*. Могилев: МГУП, РБ.

Чикунская, В.М., Огородников, В.А., Щербина, Л.А. и Будкуте, И.А. [2022]. Сорбционная активность материалов на основе поли[акрилонитрил–со–2-акриламид–2-метилпропансульфокислоты]. *Полимерные материалы и технологии*, Т. 8, № 1, С. 50–56. doi:10.32864/polymmattech-2022-8-1-50-56.

- Щербина, Л.А., Чикунская, В.М., Огородников, В.А. и Будкоте, И.А. (2022). Синтез волокнообразующего сополимера акрилонитрила в диметилсульфоксиде. *Химические волокна*, № 5, С. 26–34.
- Ahmadian-Alam, L., Kheirmand, M. and Mahdavi, H. (2016). Characterization and Properties of PVDF-g PAMPS/PMMA-Co-PAMPS. *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 1035–1048. doi:10.1016/j.cej.2015.09.048.
- Benkhaled, B.T., Hadiouch, S., Olleik, H., Perrier, J., Ysacco, C., Guillaneuf, Y., Gignes, D., Maresca, M. and Lefay, C. (2018). Elaboration of Antimicrobial Polymeric Materials by Dispersion of Well-Defined Amphiphilic Methacrylic SG1-Based Copolymers. *Polymer Chemistry*, no. 9, pp. 3127–3141. doi:10.1039/C8PY00523K.
- Çavuş, S. and Çakal, E. (2017) Poly[2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-1-vinyl-2-pyrrolidone] Hydrogel and its use in the Removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II). *Acta Physica Polonica*, no. 3, pp. 505–508. doi:10.12693/APhysPolA.132.505.
- Chiu, H.T., Lin, J.M., Cheng, T.H. and Chou, S.Y. (2011). Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme. *Express Polymer Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 308–317. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.31.
- Corzo-González, Z., Loria-Bastarrachea, L.I., Hernández-Nuñez, E. and Aguilar-Vega, M. (2017). Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/PAMPS Blends Catalytic Membranes for Biodiesel Production. *Polymer Bulletin*, vol. 74, pp. 2741–2754. doi:10.1007/s00289-016-1864-3.
- Ganguly, S. (2017). Starch Functionalized Biodegradable Semi-IPN as a PH-Tunable Controlled Release Platform for Memantine. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 95, pp. 185–198.
- Greenleaf, J.E., Lin, J. and SenGupta, A.K. (2006). Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water. *Environmental Progress*, vol. 25, no. 4, pp. 300–311. doi:10.1002/ep.10163.
- Matsumoto, H., Wakamatsu, Y., Minagawa, M. and Tanioka, A. (2006). Preparation of ion-exchange fiber fabrics by electrospay deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, no. 1, pp. 143–150. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.022.
- Muñoz-Bonilla, A. and Fernández-García, M. (2018). Poly(Ionic Liquid)s as Antimicrobial Materials. *European Polymer Journal*, vol. 105, pp. 135–149.
- Williams, P.A. (2007). *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*. Ames: Wiley-Blackwell, US.
- SenGupta, A.K. (2007). *Ion exchange and solvent extraction*. Boca Raton: CRC Press, US. doi:10.1201/9781420007411.
- Shin, D.H., Ko, Y.G., Choi, U.S. and Kim, W.N. (2004). Design of high efficiency chelate fibers with an amine group to remove heavy metal ions and pH-related FT-IR analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 9, pp. 2060–2066. doi:10.1021/ie030696f.

REFERENCES

- Baskakova, T.I., Kvasha, N.M. and Chegoli, A.S. (1982). *Analiticheskij kontrol' proizvodstva sinteticheskikh volokon* [Analytical control of synthetic fiber production]. Moscow: Khimiya, USSR (In Russian).
- Volf, L.A. (1980). *Volokna s osobymi svoystvami* [Fibers with special properties]. Moskva: Khimiya, USSR (In Russian).
- Geller, B.E., Geller, A.A. and Shherbina, L.A. (2016). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Chast' 1. Svoystva voloknoobrazuyushhikh polimerov* [High molecular weight compounds. Part 1. Properties of fiber-forming polymers]. Mogilev: MGUP, BY (In Russian).
- Chikunskaya, V.M., Ogorodnikov, V.A., Shherbina, L.A. and Budkote, I.A. (2022). Sorption activity of poly[acrylonitrile-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-based materials] [Sorbtsionnaya aktivnost' materialov na osnove poli[akrilonitril-co-2-akrilamid-2-metilpropansulfokisloty]]. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer materials and technologies*, vol. 8, no. 1, pp. 50–56. doi:10.32864/polymmattech-2022-8-1-50-56 (In Russian).
- Shherbina, L.A., Chikunskaya, V.M., Ogorodnikov, V.A. and Budkote, I.A. (2022). Synthesis of a fiber-forming copolymer of acrylonitrile in dimethyl sulfoxide [Sintez voloknoobrazuyushhego sopolimera akrilonitrila v dimetilsulfokside]. *Khimicheskie volokna = Chemical fibers*, no. 5, pp. 26–34 (In Russian).
- Ahmadian-Alam, L., Kheirmand, M. and Mahdavi, H. (2016). Characterization and Properties of PVDF-g PAMPS/PMMA-Co-PAMPS. *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 1035–1048. doi:10.1016/j.cej.2015.09.048.

Benkhaled, B.T., Hadiouch, S., Olleik, H., Perrier, J., Ysacco, C., Guillaneuf, Y., Gimes, D., Maresca, M. and Lefay, C. (2018). Elaboration of Antimicrobial Polymeric Materials by Dispersion of Well-Defined Amphiphilic Methacrylic SG1-Based Copolymers. *Polymer Chemistry*, no. 9, pp. 3127–3141. doi:10.1039/C8PY00523K.

Çavuş, S. and Çakal, E. (2017) Poly[2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-1-vinyl-2-pyrrolidone] Hydrogel and its use in the Removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II). *Acta Physica Polonica*, no. 3, pp. 505–508. doi:10.12693/APhysPolA.132.505.

Chiu, H.T., Lin, J.M., Cheng, T.H. and Chou, S.Y. (2011). Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme. *Express Polymer Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 308–317. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.31.

Corzo-González, Z., Loria-Bastarrachea, L.I., Hernández-Nuñez, E. and Aguilar-Vega, M. (2017). Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/PAMPS Blends Catalytic Membranes for Biodiesel Production. *Polymer Bulletin*, vol. 74, pp. 2741–2754. doi:10.1007/s00289-016-1864-3.

Ganguly, S. (2017). Starch Functionalized Biodegradable Semi-IPN as a PH-Tunable Controlled Release Platform for Memantine. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 95, pp. 185–198.

Greenleaf, J.E., Lin, J. and SenGupta, A.K. (2006). Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water. *Environmental Progress*, vol. 25, no. 4, pp. 300–311. doi:10.1002/ep.10163.

Matsumoto, H., Wakamatsu, Y., Minagawa, M. and Tanioka, A. (2006). Preparation of ion-exchange fiber fabrics by electrospray deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, no. 1, pp. 143–150. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.022.

Muñoz-Bonilla, A. and Fernández-García, M. (2018). Poly[Ionic Liquid]s as Antimicrobial Materials. *European Polymer Journal*, vol. 105, pp. 135–149.

Williams, P.A. (2007). *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers*. Ames: Wiley-Blackwell, US.

SenGupta, A.K. (2007). *Ion exchange and solvent extraction*. Boca Raton: CRC Press, US. doi:10.1201/9781420007411.

Shin, D.H., Ko, Y.G., Choi, U.S. and Kim, W.N. (2004). Design of high efficiency chelate fibers with an amine group to remove heavy metal ions and pH-related FT-IR analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 9, pp. 2060–2066. doi:10.1021/ie030696f.

Информация об авторах

Information about the authors

Чикунская Вера Михайловна

Старший преподаватель кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

E-mail: htvms@tut.by, chikunskaja_v_m@mail.ru

Щербина Леонид Александрович

Кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

E-mail: htvms@tut.by

Будкоте Ирина Александровна

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

E-mail: htvms@tut.by, budkute@yandex.ru

Vera M. Chykunskaya

Senior Lecturer at the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

E-mail: htvms@tut.by, chikunskaja_v_m@mail.ru

Leonid A. Shcherbina

Candidate of Sciences (in Engineering), Associate Professor, Chair of the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

E-mail: htvms@tut.by

Iryna A. Budkute

Candidate of Sciences (in Engineering), Associate Professor at the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

E-mail: htvms@tut.by, budkute@yandex.ru

Огородников Валерий Анатольевич

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

E-mail: htvms@tut.by, v.a.ogorodnikov@gmail.com

Valery A. Ogorodnikov

Candidate of Sciences (in Chemical), Associate Professor at the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

E-mail: htvms@tut.by, v.a.ogorodnikov@gmail.com