


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ




Зав. кафедрой,

канд. хим. наук, доцент.

 С. Г. Кострюков

«14» июня 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА
ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ
СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ

Автор дипломной работы	14.06.2019	И. Д. Холопов
Обозначение дипломной работы	ДР-02069964-04.05.01-19-19	
Специальность	04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия	
Руководитель работы:		
канд. хим. наук, доц.	14.06.2019	 С. Г. Кострюков
Нормоконтролер		
преподаватель	12.06.2019	 Е. В. Безрукова
Рецензент		
канд. хим. наук, доц.	13.06.2019	 Е. В. Окина

Саранск
2019


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой,

канд. хим. наук, доц.

 С. Г. Кострюков

«14» февраля 2019 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
(в форме дипломной работы)**

Студент Холопов И. Д.

1 Тема «Синтез химически модифицированного сорбента на основе целлюлозы и исследование его сорбционных свойств по отношению к катионам тяжелых металлов»

Утверждена приказом по Мордовскому ГУ № 1013 – с от 14.02.2019 г.

2 Срок предоставления работы к защите: 26.06.2019 г.

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных

4 Содержание дипломной работы:

4.1 Введение

4.1 Аналитический обзор

4.2 Экспериментальная часть

4.3 Обсуждение результатов

4.4 Выводы

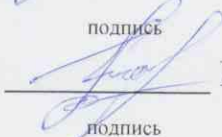
4.5 Приложение А

Руководитель работы

14.02.19  С. Г. Кострюков

подпись

Задание к исполнению принял

14.02.19  И. Д. Холопов

подпись

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 67 страниц текста, 8 рисунков, 2 таблицы и 38 библиографических источников.

Ключевые слова: СОРБЦИЯ, ЦЕЛЛЮЛОЗА, СШИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИЗОЦИАНАТ, ЭПОКСИД, КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, АЛЬГИНАТ НАТРИЯ, ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ НАТРИЯ, СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА, ГРАДУИРОВОЧНЫЙ ГРАФИК, ИОНЫ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II), ЖЕЛЕЗА (III), АТОМНО-АДСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ, КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ СОРБЦИИ.

Цель работы:

- получение высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы, путем её химической модификации;
- исследование сорбционных свойств полученных сорбционных материалов по отношению к катионам меди (II), никеля (II) и железа (III).

Методы исследования:

- ИК спектроскопия, CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопия, УФ спектрофотометрия.

Полученные результаты:

- получены катион-активные сорбционные материалы на основе целлюлозы, исследованы их сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II), никеля (II) и железа (III).

Область применения:

- аналитическая химия, химия высокомолекулярных соединений и органическая химия.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Обзор литературных данных	9
1.1 Окислительная модификация целлюлозы.....	9
1.2 Гибридные сорбенты на основе целлюлозы эпоксидных производных	15
1.3 Изоцианатная модификация целлюлозы	21
1.4 Другие способы модификации целлюлозы	24
2 Обсуждение результатов	29
2.1 Объекты исследования	29
2.1.1 Исходные вещества и материалы	29
2.1.2 Модификация целлюлозы изоцианатами	31
2.1.3 Модификация целлюлозы эпоксидной смолой (ЭД-20)	38
2.2 Исследование кинетических характеристик сорбентов и построение градуировочных графиков.....	42
2.2.1 Исследование кинетики сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III) из водных растворов исследуемыми образцами целлюлозы.....	42
2.2.2 Построение градуировочного графика для определения Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} .	49
3 Экспериментальная часть.....	51
3.1 Обработка целлюлозы	52
3.2 Модификация целлюлозы	52
3.2.1 Получение сорбционного материала (вариант 2 и 4).....	52
3.2.2 Получение сорбционного материала (вариант 3 и 5).....	53
3.2.3 Получение сорбционного материала (вариант 6).....	53
3.2.4 Получение сорбционного материала (вариант 8).....	54

3.2.5 Получение сорбционного материала (вариант 9).....	54
3.2.6 Получение сорбционного материала (вариант 10).....	55
3.2.7 Получение сорбционного материала (вариант 11).....	55
3.2.8 Получение сорбционного материала (вариант 12).....	56
3.3 Построение градуировочных графиков для определения катионов металлов и измерение сорбции модифицированной и немодифицированной целлюлозой	57
3.3.1 Построение градуировочного графика для определения Cu^{2+}	57
3.3.2 Построение градуировочного графика для определения Ni^{2+}	57
3.3.3 Построение градуировочного графика для определения Fe^{3+}	58
3.3.4 Сорбция Cu^{2+} в растворе соли меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	58
3.3.5 Сорбция Ni^{2+} в растворе соли меди ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	59
3.3.6 Сорбция Fe^{3+} в растворе соли меди ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	60
ВЫВОДЫ	62
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	63

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является одним из основных компонентов оболочки всех растительных клеток и является важнейшим природным полимером, имеющим практически неограниченную сырьевую базу. Дополнительные возможности применения целлюлозных материалов возникают благодаря её химической модификации различными реагентами, см. обзор [1].

Строение целлюлозы, морфология и структура её волокон описаны в монографиях [2-3]. В чистом виде целлюлоза находится в твердом состоянии в виде белых гибких волокон длиной от 1-2 до 10-15 мм. На практике имеют дело с большим числом, т. е. ансамблем, таких волокон. Отдельное волокно целлюлозы состоит, в свою очередь, из многих связанных между собой межмолекулярными водородными связями линейных молекул полимера ангидро- β -D-глюкозы, имеющих в большую длину (степень полимеризации более 12000). При длине отдельно взятого глюкопиранозного фрагмента около 5 Å общая длина таких макромолекул составляет 6 мкм, что достаточно велико, чтобы видеть их в световой микроскоп. Однако они являются невидимыми ввиду своей малой толщины, для которой разрешающая способность микроскопа недостаточна. Если рассматривать волокно с помощью оптического микроскопа, то можно заметить, что стенки волокна не являются однородными, а состоят из слоев нитеобразных элементов (фибрилл). Слоистость и фибриллярное строение волокна целлюлозы лучше всего наблюдаются после «мокрого» размола. Так, если подвергнуть целлюлозу набуханию в воде, а затем механическому размолу, то наблюдается в основном продольное расщепление волокон на нитевидные пучки, т. е. явно выраженное фибриллирование. Если целлюлоза не набухла, то механический размол (в неводных средах) приводит не к фибриллированию, а только к хрупкому разрушению волокна. То, что набухшая целлюлоза распадается на пучки при размоле, говорит о неравноценности связей внутри волокна, о его макро- и микрогетеро-

генности. Набухание – процесс, приводящий к разрушению слабых связей, к выявлению скрытой гетерогенности системы. В то же время набухание увеличивает пластичность целлюлозного волокна в целом, так как ослабляет внутри него межмолекулярное взаимодействие.

Целлюлоза и её простые и сложные эфиры широко используются в различных отраслях промышленности. Так из целлюлозы получают искусственные волокна (вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, искусственный мех). Хлопок, состоящий большей частью из целлюлозы (до 99,5 %), идёт на изготовление тканей. Древесная целлюлоза используется для производства бумаги, пластмасс, кино и фотоплёнок, лаков, бездымного пороха и т. д. [2].

Целью нашей работы явилось исследование химической модификации целлюлозы и некоторых её производных толуендиизоцианатом (Desmodur П 1351), эпоксидной смолой ЭД-20 и этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) с целью получения новых гибридных сорбентов.

1 Обзор литературных данных

Целлюлоза – органическое соединение, углевод, полисахарид с формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулы целлюлозы представляют собой неразветвленные полимерные цепочки из остатков β -D-глюкопиранозы, соединённых гликозидными связями $\beta - (1 \rightarrow 4)$. По физическим свойствам представляет собой белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде. Наличие в молекуле целлюлозы гидроксильных групп позволяет проводить различные реакции модификации, например, получать из целлюлозы простые и сложные эфиры. Наиболее перспективным методом модификации целлюлозы, способствующим улучшению её физико-механических свойств, является обработка целлюлозы различными реагентами, в том числе би- и полифункциональными, что будет приводить к «сшиванию» целлюлозных волокон [2].

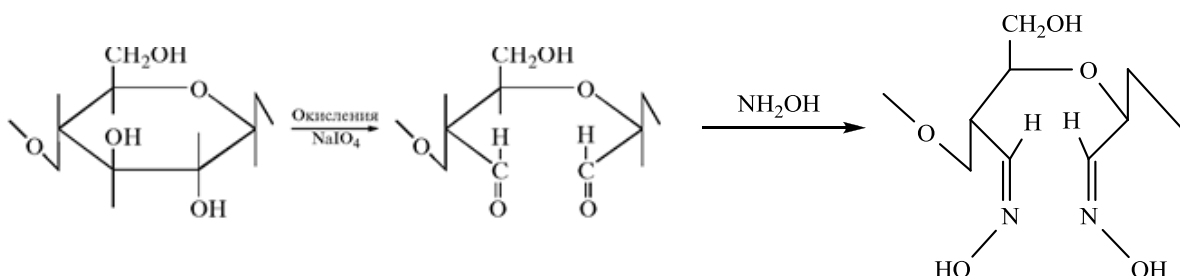
В литературном обзоре будут приведены данные по синтезу сорбентов на основе целлюлозы для извлечения катионов металлов из растворов и сточных вод, исследованию их сорбционных свойств.

1.1 Окислительная модификация целлюлозы

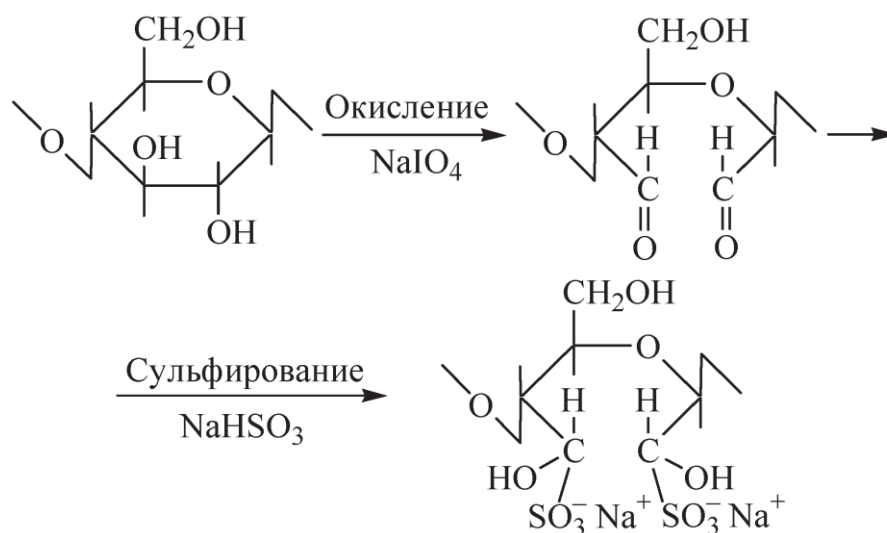
Одним из наиболее простых методов химической модификации целлюлозы с целью улучшения её сорбционных свойств является окисление. В работе [4] изучено влияние химического модифицирования на сорбционные свойства хлопковой целлюлозы по отношению к ионам $Cu(II)$, $Ni(II)$ и $Fe(II)$. Модифицирование осуществляли с помощью окисления целлюлозы с образованием диальдегидцеллюлозы, ее последующее перехода в диальдоксимцеллюлозу и далее в сорбент с гидроксамовыми кислотными группами. Установлены оптимальные условия модифицирования целлюлозы. Модифи-

цированный сорбент превосходит нативную целлюлозу по сорбционной емкости примерно в 2 раза; при этом уменьшается время достижения равновесия. Механизм хемосорбции модифицированной целлюлозой обусловлен присутствием в структуре сорбента, наряду с – гидроксильными и карбоксильными, новых сорбционных центров – гидроксамовых кислотных групп. Последние, в отличие от первых, образуют на поверхности сорбента окрашенные хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов. Изотермы сорбции хорошо описываются моделью Лэнгмюра. Предельная сорбционная емкость согласуется с количеством кислотных групп сорбентов. Это позволяет отнести такой сорбент к катионитам, а механизм процесса извлечения ионов металлов из водных сред трактовать как ионный обмен с участием функциональных групп $\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ и $\text{C}(\text{OH})\text{NOH}$.

В качестве исходного материала была выбрана хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно кипятили с 5% раствором NaHCO_3 для очистки от примесей и высушивали до постоянного веса. После чего окисление проводилось при помощи метаперйодат натрия:



В статье [5] исследован процесс химического модифицирования хлопковой целлюлозы путём введения в её состав групп SO_3H . Такой сорбент является, с одной стороны, безопасным (экологически чистым и биологически инертным) по отношению к очищаемым средам, с другой, имеет высокие сорбционные свойства в водных растворах и хорошо связывает ионы тяжелых металлов.



В работе [6] описан способ получения сорбента из хитозана. Образцы сорбента были получены следующим образом: хитозан заливали раствором азотной кислоты с $\text{pH} = 2$ и при перемешивании получали гель. После чего в этот гель помещали микрокристаллическую целлюлозу и выдерживали в ультразвуковой установке в течение 15-30 мин и высушивали. Далее сорбент промывали разбавленным раствором щелочи с $\text{pH} 7 - 8$, а затем водой до нейтрального значения pH и высушивали до постоянного веса.

Новый, основанный на целлюлозе, сополимер Cell-g-HEMA-co-AAc был получен с помощью радикальной полимеризации винильных мономеров гидроксиэтилметакрилата (HEMA) и акриловой кислоты (AAc) при действии персульфатом калия, как инициатора радикальной полимеризации. Испытана сорбционная активность данного полимера по отношению к ионам $\text{Ni} (\text{II})$, $\text{Pb} (\text{II})$ и $\text{Cu} (\text{II})$ из водного раствора [7].

Доказательство включения новых функциональных групп в целлюлозу после прививки было подтверждено методами FTIR, TGA / DTA, XRD и FESEM. Максимальное процентное поглощение для ионов металлов $\text{Ni} (\text{II})$ и $\text{Pb} (\text{II})$ составило 74,7% и 78,7% при $\text{pH} = 5,0$.

Для ионов $\text{Cu} (\text{II})$ было зарегистрировано поглощение 60,4% при оптимальном значении $\text{pH} = 6,0$. Сополимер Cell-g-HEMA-co-AAc показал эффек-

тивность сорбции ионов металлов в порядке $Pb(II) > Ni(II) > Cu(II)$ при оптимальных значениях pH, времени контакта 6 ч и температуре 30 °С.

Из кинетических исследований было обнаружено, что сорбция ионов металлов $Ni(II)$ и $Pb(II)$ происходит путем хемосорбции по модели кинетики псевдо второго порядка, в то время как ионы $Cu(II)$ предпочитают физическую сорбцию и псевдо-кинетику первого порядка. Высокий детерминантный коэффициент (R^2) для модели Ленгмюра предполагает монослойную сорбцию ионов металлов. Отрицательные значения ΔG° подтверждают, что сорбция $Ni(II)$ и $Pb(II)$ на Cell-g-HEMA-co-AAc является термодинамически выгодной [7].

В работе [8] целлюлоза была химически модифицирована путем прививки тиомочевины (Thio-Cell), хитозан был «сшит» с помощью глутарового альдегида (GLA-Chit), который затем был функционализирован поли(аминокарбоксиметилированием) (PCM-Chit). Сорбционные свойства этих материалов были испытаны по отношению к $Er(III)$. Показано, что немодифицированная целлюлоза значительно уступает GLA-Chit по сорбционным характеристикам. Сорбция увеличивается при депротонировании реакционноспособных групп, таких как R-OH, R-SH, амина и карбоновой кислоты. Химическая модификация значительно повышает эффективность сорбции и, особенно, в случае, поли(аминокарбоксиметилирования), при этом сорбционная емкость составила 117-145 мг $Er(III)$ на 1 г сорбента. Сорбционная емкость также увеличивается с температурой: сорбция является эндотермической и спонтанной. Спонтанность реакции значительно возрастает при химической модификации сорбента на основе хитозана.

Энтропия системы отрицательна для GLA-Chit, Cell и Thio-Cell и положительна для PCM-Chit. Кислые растворы тиомочевины эффективно десорбируют $Er(III)$ и позволяют рециркулировать сорбенты как минимум на 5 циклов сорбции / десорбции. Для характеристики сорбента были использованы фурье-ИК спектроскопия, XRD, TGA, элементный анализ и сканирующая электронная спектроскопия.

В работе [9] изучалась сорбция лантана (III) на модифицированной целлюлозе. Показано, что прививка групп аминокислот и карбоновых кислот к целлюлозе увеличивала эффективность сорбции La (III) из целлюлозы: максимальная сорбционная емкость увеличивалась для целлюлозы с 38 мг до 101 мг La (III) на 1 г сорбента и до 170 мг La (III) на 1 г сорбента для аминопроизводного (РАС) и аминокарбоксильного производного (РСМС). Уравнение Ленгмюра хорошо описывает изотерму сорбции, в то время как кинетика поглощения эффективно моделируется с использованием уравнения скорости псевдо-первого порядка. Сорбционное равновесие наступало в течение 150-180 мин. Термодинамическое исследование показывает, что реакция является спонтанной, эндотермической и энтропийной. Растворы азотной кислоты (концентрация 0,5 М) можно эффективно использовать для извлечения металлов, а сорбент можно рециркулировать в течение не менее 5 циклов с незначительным снижением сорбционных характеристик трех сорбентов. Материалы были охарактеризованы с помощью элементного анализа, кислотно-основного титрования, ИК-спектроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, SEM-EDX анализа, а также с помощью TGA.

Целлюлоза и хитозан обладают собственными сорбционными свойствами по отношению к различным катионам. Так в работе [10] была исследована их сорбционная способность по отношению к Nd (III). Показано, что эффективность целлюлозы и хитозана по извлечению неодима может быть легко улучшена с помощью относительно простой химической модификации. Прививка аспарагиновой кислоты к молекуле полисахарида позволяет увеличить сорбционную емкость, за счет специфической реакционной способности карбоксилатных групп. Процесс прививки подтверждает элементный анализ, FTIR спектроскопия, в то время как физические свойства производных характеризуются XRD (кристалличность) и TGA (термогравиметрическим анализом). Исследовалось влияние pH на сорбцию, была изучена кинетика сорбции и проведена оценка термодинамики сорбции. Сорбционная емкость по-

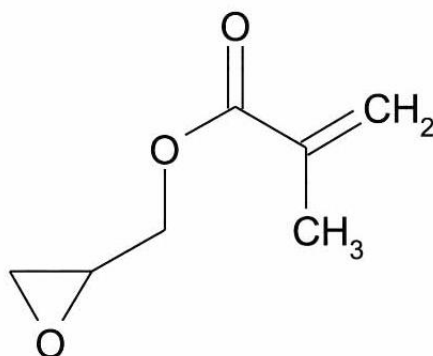
сле прививки аспарагиновой кислоты увеличилась в два раза. Изотермы сорбции описываются уравнением Фрейндлиха и Ленгмюра и максимальные сорбционные способности достигают 77-80 мг Nd на 1 г сорбента при pH = 5. Кинетика сорбции описывается уравнением реакции псевдо-первого порядка и при выбранных условиях эксперимента равновесие достигается в течение 3 часов контакта. Сорбция спонтанная и эндотермическая. Десорбция металла может быть успешной при добавлении 0,5 М азотной кислотой, и сорбенты могут быть переработаны не менее 4 циклов сорбции / десорбции без существенных потерь в характеристиках сорбции / десорбции.

Адсорбция четвертичной аммоний соли – параквата была исследована в присутствии TEMPO окисленных целлюлозных нановолокон (TOCN). Окисление целлюлозы проводилось в различных условиях, что позволило контролировать степень окисления [11]. В данной работе было исследована взаимосвязь между временем окисления, функциональными группами на поверхности целлюлозы и диаметрами волокон. Было показано, что окисление и содержание карбоксильных групп в целлюлозе быстро увеличивалось в течение часа, что приводит к образованию наноразмерных целлюлозных волокон (около 20 нм). Эти целлюлозные нановолокна были охарактеризованы инфракрасным методом с Фурье-преобразованием (FT-IR), сканирующей электронной микроскопией (SEM), методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) и широкоугольной дифракцией рентгеновских лучей (WAXRD). Соответственно, TOCN с увеличенной удельной площадью поверхности (около 180 м²/г) показали высокую эффективность адсорбции для параквата (> 90%), что обусловлено сильной силой притяжения между карбоксилат-анионом на TOCN и паркетным катионом. Адсорбционные свойства были выявлены с помощью модели внутрочастичной диффузии (IPD). В течение TOCN-24 ч наблюдали IPD адсорбата от поверхности к активным центрам в области гелицеллюлозы или беспорядка, что приводило к увеличению времени равновесия адсорбции. Затем мы поняли, что адсорбционные характеристики были

чувствительны при различных значениях pH. Адсорбционная емкость более 100 мг/г может быть достигнута при значении pH, большем или равном 7.

1.2 Гибридные сорбенты на основе целлюлозы эпоксидных производных

В качестве эпоксидных реагентов для модификации целлюлозы наиболее часто применяется глицидилметакрилат (глицидный эфир метакриловой кислоты), формула которого представлена ниже.



В работе [12] описано получение привитого сополимер Cell-g-NIPAM-co-GMA с помощью иницированной персульфатом калия свободнорадикальной полимеризацией N-изопропилакриламида (NIPAM) и глицидилметакрилата (GMA) с целлюлозой, полученной из сельскохозяйственных отходов рисовой шелухи. Сравнительная характеристика непривитой и привитой целлюлозы с помощью таких методов, как FESEM, XRD, FTIR и термогравиметрия, подтвердила прививку мономеров на гидроксильные группы основной цепи целлюлозы. Была исследована зависимость водопоглощения от времени контакта и pH среды. Применение Cell-g-NIPAM-co-GMA для сорбции ионов металлов было изучено на примере ионов Ni (II), Cu (II) и Pd (II). Максимальное поглощение ионов металлов Ni (II) и Pb (II) было зарегистрировано при pH 6,0, тогда как для иона металла Cu (II) оптимальным явилось значение pH 5,0 при температуре 30 °C и времени контакта 6 часов. Данные

сорбции анализировали с помощью различных кинетических моделей и изотермы сорбции. Кинетическая модель псевдо-второго порядка и изотерма сорбции Ленгмюра наиболее хорошо описывают сорбцию ионов металлов на привитом сополимере. Максимальная сорбционная емкость, рассчитанное по модели изотермы сорбции Ленгмюра, составила 74,68, 82,92 и 119,76 мг / г соответственно для ионов металлов Ni (II), Cu (II) и Pb (II).

В работе [13] описан способ получения сорбента из целлюлозы путем γ -инициированной прививки поли(глицидилметакрилата) (PGMA) и последующей модификации PGMA-Cell таким хелатирующими реагентами, как иминодиуксусная кислота (IDA). Данный сорбент был испытан для удаления ионов Pb (II), Cd (II) и Cu (II) из водных сред. Модификация PGMA-Cell с помощью IDA позволила получить эффективный пористый сорбент с четко определенными свойствами. В частности, методом контролируемой полимеризации, а именно RAFT, удалось получить сополимер с достаточно высокой степенью иммобилизации IDA, что подтверждается XPS, FTIR, измерениями угла контакта и элементного анализа. Была измерена сорбционная емкость сорбента: 53,4 мг Cd (II) / 1 г полимера, 52,0 мг Pb (II) / 1 г полимера и 69,6 мг Cu (II) / 1 г.

Эпоксидные смолы являются одними из самых универсальных термо-реактивных полимеров, доступны и используются в широком спектре приложений. Они представляют собой матрицу для высокопрочных композитов, антикоррозийных покрытий, конструкционных клеев и электронных материалов, лопастей ветряных турбин, печатных плат и конструкций. Используют эпоксидные смолы прежде всего из-за их высокой температуры стеклования, упругой модульности и регулируемой вязкости [14].

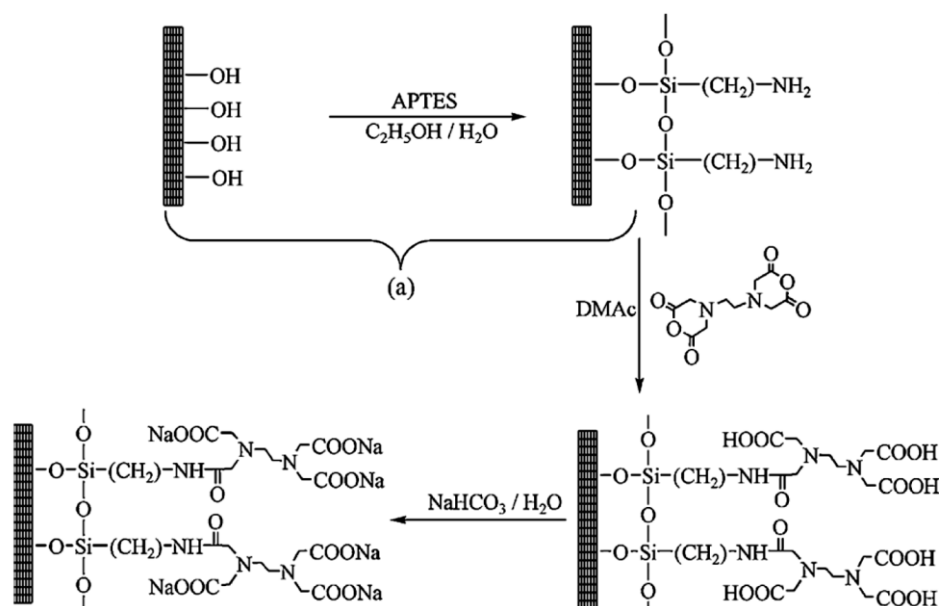
В последние годы стали активно применяться эпоксины, полученный из природных веществ. Так наиболее известными из подобного рода эпоксидных смол являются эпоксидированные растительные масла, которые уже используются в качестве ингредиентов для защитных покрытий. Другим

природным сырьем для получения эпоксидных смол являются древесная ка-нифоль, диглицидиловые эфиры и сложные эфиры фуранов [15,16].

Одна из проблем при использовании эпоксидных смол на основе при-родных соединений заключается в том, что структура конечного полимера может сильно варьировать от свойств исходных материалов.

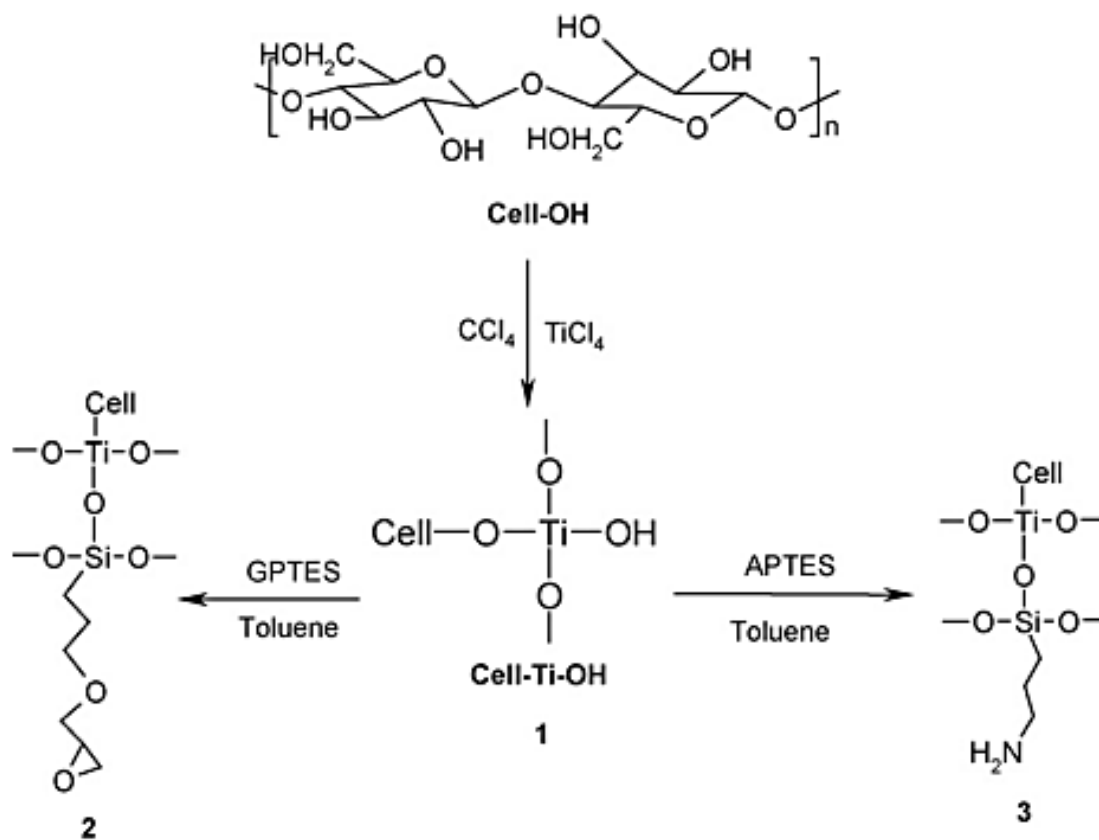
В работе [14] кристаллическая наноцеллюлоза (CNC) была модифици-рована эпоксидной смолой на основе диглицидилового эфира дифенил эти-ловый эфир пентановой кислоты (DGEDP).

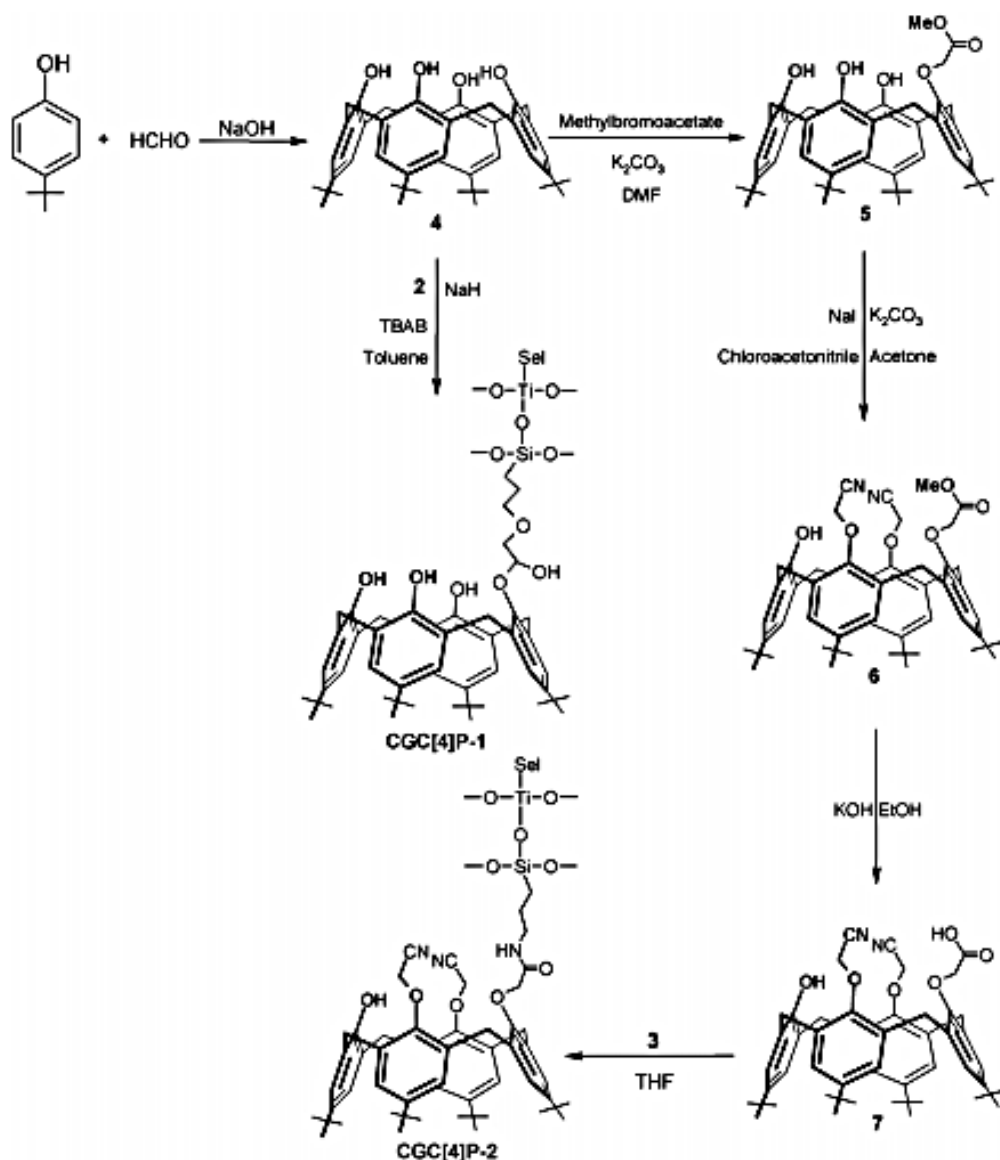
Очистка слабо радиоактивных сточных вод является важной пробле-мой. Мембраны, полученные из бактериальной целлюлозы (BC), модифици-рованной этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA) с использованием (3-аминопропил)триэтоксисилана (APTES) в качестве сшивающего агента, использовалась для удаления ионов Sr^{2+} [18]. Методами SEM, XPS и FTIR были охарактеризованы морфология, структуры, наличие функциональных групп в полученном адсорбента. Синтезированная мембрана на основе BC-APTES-EDTA имела трехслойную структуру «мембрана-сетка-мембрана» с наноразмерными волокнами (<100 нм). Сорбция Sr^{2+} на BC-APTES-EDTA была исследована как функция времени контакта и начальной концентрации Sr^{2+} . Результаты показали, что сорбция Sr^{2+} соответствует кинетической мо-дели псевдо-второго порядка ($R^2 = 0,999$) и хорошо согласуется с моделью изотермы Ленгмюра ($R^2 = 0,996$). Максимальная адсорбционная емкость со-ставила 44,86 мг / г, что сопоставимо с другими сорбентами.



Модифицирование целлюлозы с помощью диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТРА) и сшивающего реагента N-[3-(триметоксисилил)пропил] этилендиамина был приготовлены сорбенты для удаления ионов Hg (II) из водного раствора. Полученные сорбенты были охарактеризованы методами FTIR, XRD и SEM. Результаты показали, что ДТРА успешно функционализировал целлюлозу, и наличие ДТРА-лиганда значительно улучшило свойства связывания с ионами тяжелых металлов. Были исследованы различные факторы, влияющие на адсорбционные характеристики, включая температуру, начальную концентрацию Hg (II), pH раствора, время контакта [19]. Кроме того, также была оценена возможность повторного использования адсорбента. Экспериментальные и модельные результаты показали, что процесс адсорбции лучше описывается моделью изотермы Ленгмюра, а максимальная адсорбционная емкость достигает 476,2 мг/г. Кинетическая кривая сорбции хорошо согласуется с кинетикой псевд второго порядка. Кроме того, сорбент на основе целлюлозы можно использовать повторно, поддерживая сорбционную способность после семи циклов сорбции-десорбции. Результаты этой работы показали, что модифицированный ДТРА адсорбент целлюлозы может быть признан эффективным адсорбентом для удаления Hg (II) из водного раствора.

В работе [20] сорбенты были приготовлены путем модификации целлюлозы калекс[4]ареновыми полимерами (CGC [4] P-1 и CGC [4] P-2).

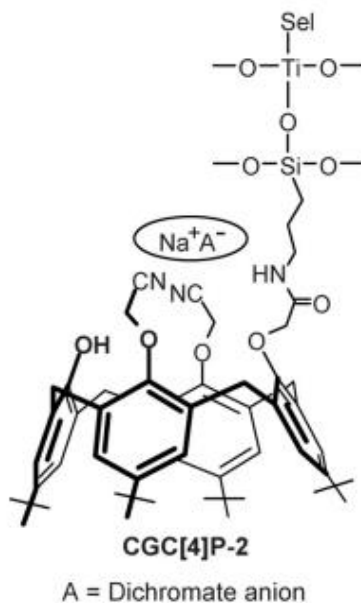




Полимеры были охарактеризованы с помощью фурье ИК спектроскопии, элементного анализа, термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Синтезированные производные целлюлозы были испытаны для оценки их сорбционных свойств по отношению к некоторым катионам тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+}) и дихромат-анионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / HCr_2O_7^-). Результаты показали, что CGC [4] P-2 является хорошим сорбентом для катионов тяжелых металлов, в то время как CGC [4] P-1 неэффективен. В исследованиях сорбции анионов дихромата было обнаружено, что CGC [4] P-2 является более высокоэффективным сорбентом при pH 1,5, чем CGC [4] P-

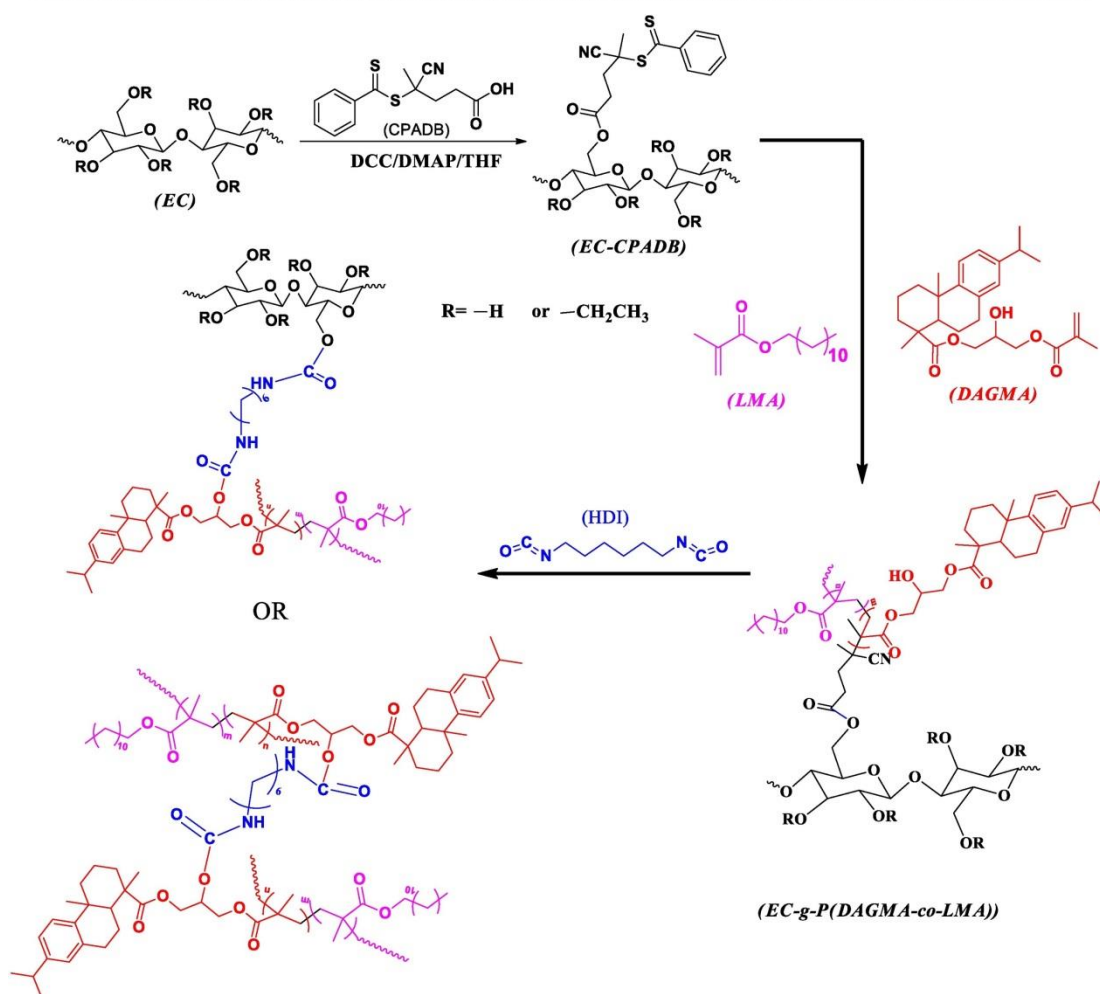
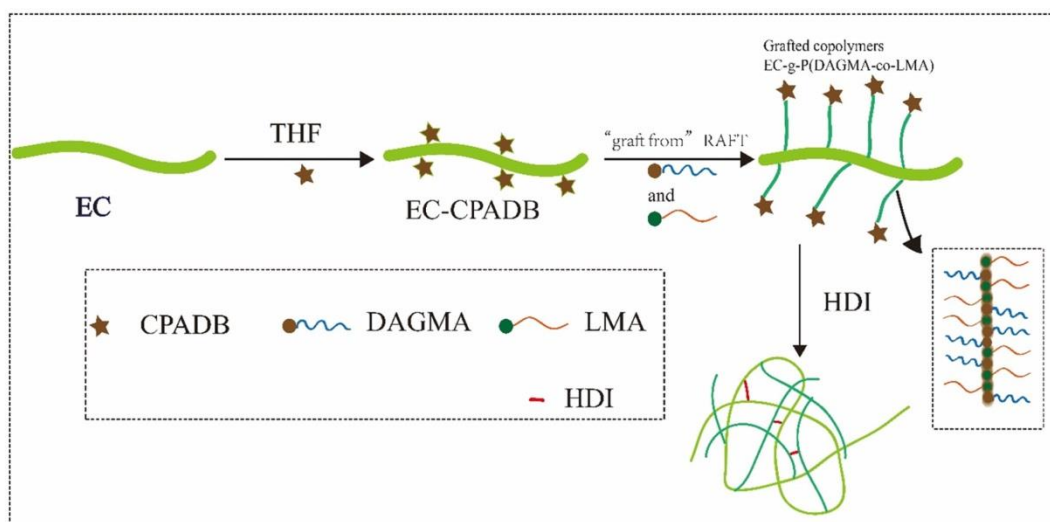
1. Предполагается, координация дихромат-аниона происходит с участием CN групп.



1.3 Изоцианатная модификация целлюлозы

Такие методы модификации целлюлозы как этерификация, ацетализация и окисление изучены подробно и соответствующие производные находят широкое применение в промышленности. Использование в качестве модифицирующих реагентов органических изоцианатов более перспективно, из-за высокой реакционной способности спиртовых гидроксидов по отношению к NCO-группам. Образующийся при этом уретановый фрагмент характеризует высокой химической стабильностью.

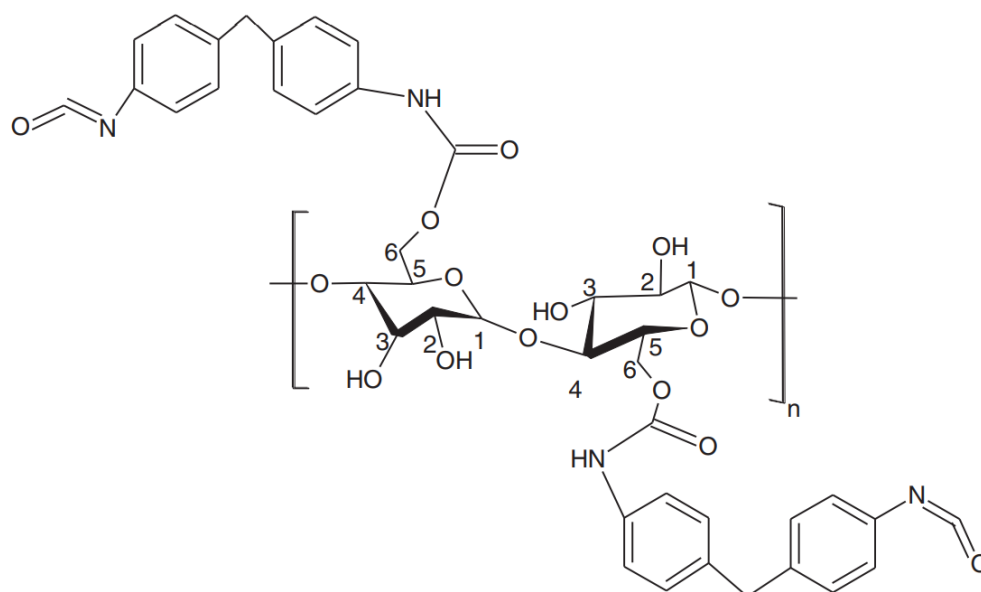
Использование природного сырья для изготовления полимеров привлекает к себе большое внимание. В работе [21] сообщается о получении привитых сополимеров из канифоли, жирных кислот и этилцеллюлозы (ЕС), которые затем были «сшиты» гексаметилендиизоцианатом (HDI).



Реакционноспособное промежуточное соединение целлюлозы, имеющее свободные изоцианатные группы (изоцианатцеллюлоза), получали обработкой целлюлозы 2,4-толилендиизоцианатом (2,4-TDI) [22]. Реакция изоцианатной целлюлозы с аминокислотами в органических растворителях приводит к производным целлюлозы, содержащим аминокислотные остатки. Ко-

личество аминокислот, связанных с изоцианатной целлюлозой через мочевиновую связь, составляло 0,360 ~ 0,747 ммоль / г. Исследована сорбция и десорбция ионов металлов системами на основе полученных производных целлюлозы. Производные целлюлозы могут адсорбировать различные ионы металлов из водного раствора. Исследовалась сорбция меди (II), железа (III), цинка (II), кадмия (II), хрома (III) и ртути (II). Показано, что производное целлюлозы, содержащее цистеин, было особенно эффективно для сорбции иона ртути (II) с коэффициентом распределения, $[K_d] = 1,63 \times 10^3$. Для десорбции ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II) использовали обработку сорбента 2N HCl, а для железа (III) - 4N HCl.

В работе [23] для адсорбции органических красителей были использованы синтетические пенополиуретаны, полученные из целлюлозосодержащих отходов деревообрабатывающей промышленности.

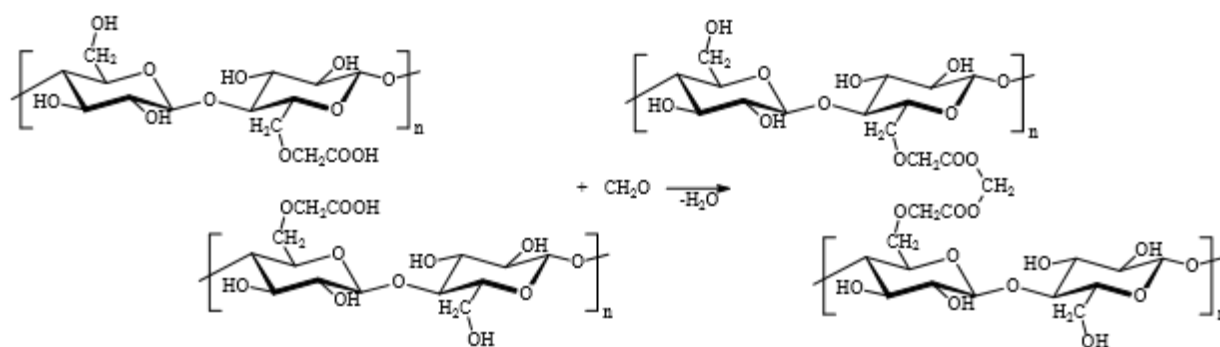


Были исследованы различные по составу сорбенты: полиуретановая пена без целлюлозы, с не модифицированной целлюлозой, с химически модифицированной целлюлозой с помощью 4,4'-дифенилметандиизоцианата (MDI) при мольных соотношениях 1 OH : 1 NCO (целлюлоза 1 : 1) и 3 OH : 1 NCO (целлюлоза 3 : 1). Эффективность сорбционных свойств проверялась на примере следующих красителей: метиленовый синий, Procion Yellow HE-4R

и Procion Red HE-7B. Сорбенты были охарактеризованы с помощью ИК-фурье спектроскопии (FTIR) и ядерного магнитного резонанса ^{13}C (ЯМР ^{13}C). Термические, морфологические и химические свойства пенополиуретанов и химически модифицированной целлюлозы были выполнены с помощью термогравиметрического анализа (TGA) и сканирующей электронной микроскопией (SEM). Кинетические исследования адсорбции показали, что удаление красителей достигает своей наивысшей эффективности примерно через 420 мин для метиленового синего при pH 7 и 240 мин для Procion Yellow HE-4R и Procion Red HE-7B при pH 5. В соответствии с полученными результатами удалось достичь эффективного удаления красителя примерно на 70%.

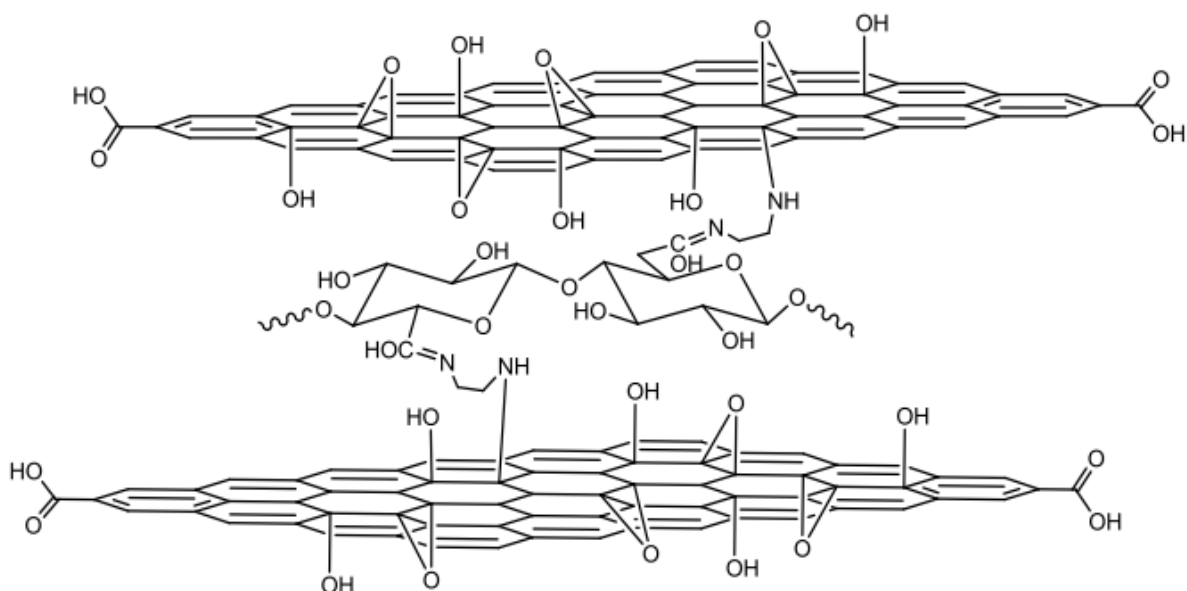
1.4 Другие способы модификации целлюлозы

Авторами [24] изучено химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с формальдегидом. КМЦ обрабатывали водой, а затем прибавляли раствор катализатора и сшивающего реагента. Известно, что КМЦ в H^+ - форме не растворяется в воде, но набухает в ней. Реакцию проводили при различных соотношениях КМЦ в H^+ - форме/катализатор, КМЦ в H^+ - форме /сшивающий реагент, при разных температуре и концентрации сшивающего реагента. В присутствии кислых катализаторов протекают две параллельные реакции: монофункциональное присоединение сшивающего реагента к КМЦ и поперечное сшивание КМЦ сшивающим реагентом:

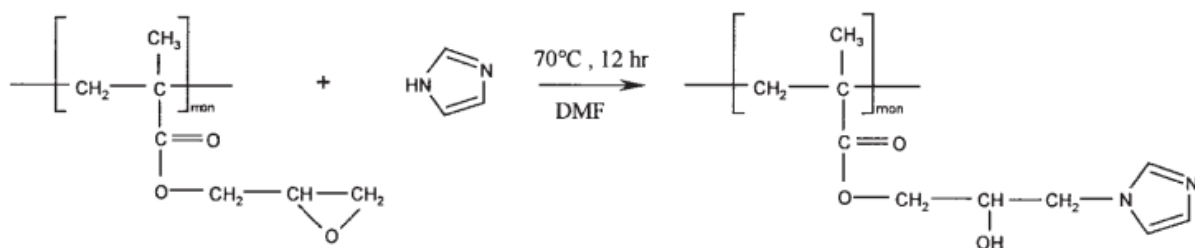


Установлено, что химическое сшивание КМЦ протекает не только по гидроксильным группам, но и по карбоксильным группам. Скорость реакции при продолжительности ее до 3 ч изменяется незначительно, далее она заметно уменьшается. Это обусловлено уменьшением эффективной концентрации сшивающего реагента. С увеличением количества сшивающего агента увеличивается содержание как связанного, так и поперечно-связанного формальдегида. Химическое сшивание КМЦ принципиально меняет картину взаимодействия ее с водой. При взаимодействии с водой, сшитой КМЦ стремление макромолекул расположиться на максимальном расстоянии друг от друга ограничено поперечными связями, поэтому КМЦ представляет собой набухшую частицу.

Исследована [25] экстракция ионов Cu (II) и Pb (II) из разных типов водных растворов новыми сшитыми листами графенового оксида модифицированной экстрагированной целлюлозой. Новый целлюлозосодержащий сорбент был получен из целлюлозы мангровых деревьев (маринованная авиценна) путем прививки акриламида и иммобилизации этилендиамином для процесса поперечной сшивки. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью FT-IR, SEM и XRD. Найдены оптимальные условия сорбции, для описания сорбции использовались модели Лэнгмюра и Фрейндлиха. Максимальная адсорбционная способность составила 46,39 и 186,48 мг г⁻¹ для Cu (II) и Pb (II) соответственно. Потенциальное применение этого сорбента для удаления ионов металлов Cu (II) и Pb (II) из образцов жесткой воды проведено с использованием многоступенчатой микроколоночной методики.

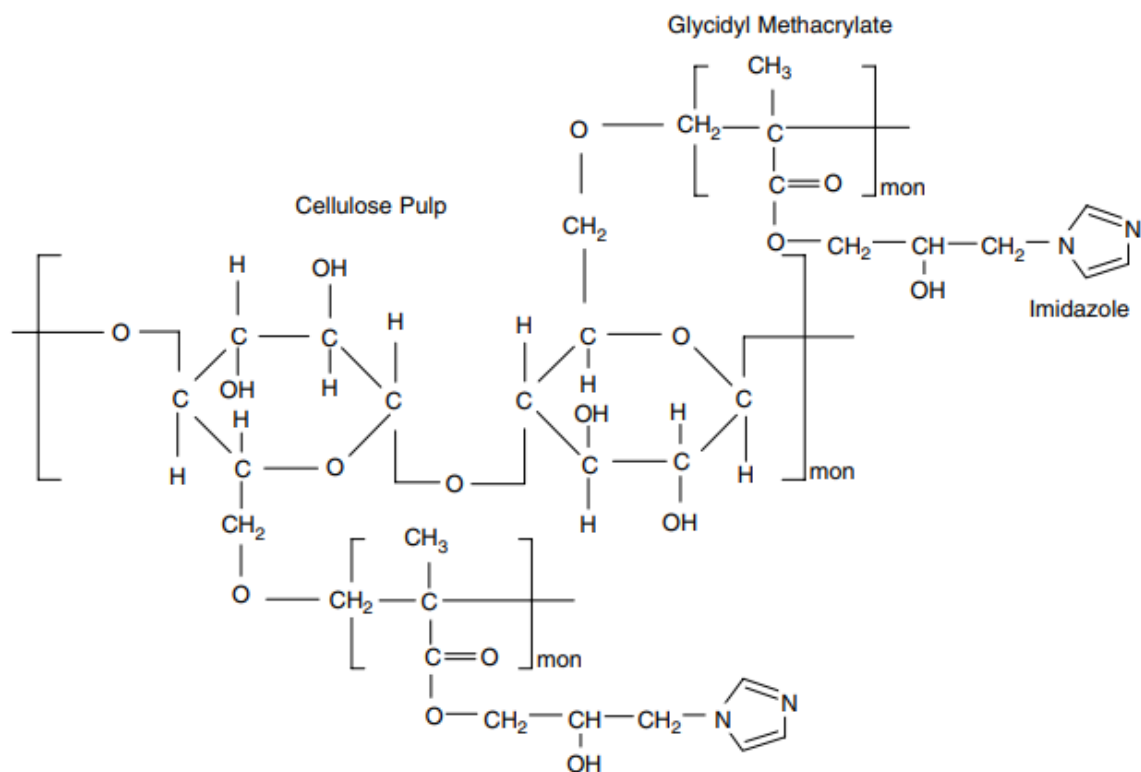


Регенерированную целлюлозную древесную массу авторы [26] прививали с виниловым мономером глицидилметакрилата (GMA) с использованием нитрата церия-аммония в качестве инициатора и дополнительно модифицировали имидазолом для получения нового сорбента – целлюлозы-g-GMA-имидазола.



Все полученные образцы целлюлозы были охарактеризованы с использованием ряда аналитических методов, включая элементный анализ, фурье ИК спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ и сканирующую электронную микроскопию. Было обнаружено, что материал целлюлоза-g-GMA содержит $1,75 \text{ ммоль г}^{-1}$ эпоксид-

ных групп. Эти эпоксидные группы позволяли вводить металлсвязывающую функциональную группу для получения конечного продукта целлюлоза-g-GMA-имидазол.



Для полученные производных целлюлозы-g-GMA-имидазола была изучена сорбционная способность в отношении ионов Cu^{2+} . Сорбент целлюлоза-g-GMA-имидазол показал сорбционную емкость около 70 mg g^{-1} меди (Cu^{2+}). Процесс сорбции лучше всего описывается моделью Ленгмюра, а термодинамика процесса показывает, что процесс связывания является экзотермическим. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 30 минут, и кинетика процесса сорбции лучше всего соответствует реакции псевдо-второго порядка.

Также была проведена оценка способности полученного сорбента по отношению к ионам $\text{Ni}(\text{II})$ [27]. В частности, было оценено влияние начальной концентрации металла, времени контакта, температуры раствора и pH на

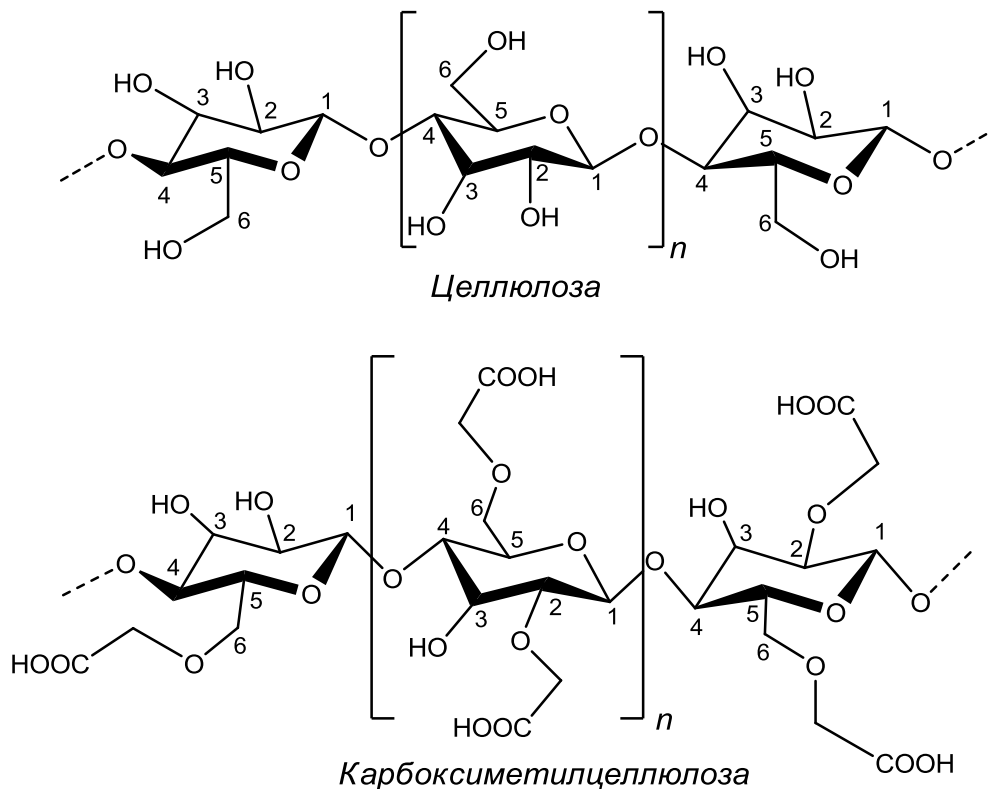
процесс сорбции. Исследования показали, что сорбционная ёмкость целлюлозы-g-GMA-имидазола равна приблизительно 48 мг/г^{-1} никеля. Процесс сорбции соответствовал модели адсорбции Ленгмюра, и процесс связывания был слегка эндотермическим. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 400 минут, и кинетика процесса сорбции лучше всего соответствует реакции псевдо-первого порядка. Исследования процессов сорбции, десорбции и повторной сорбции никеля (II) показали, что в сильно-кислой среде адсорбент становится нестабильным, но в диапазоне pH 3-6 адсорбент стабилен и демонстрирует частичную десорбцию Ni (II).

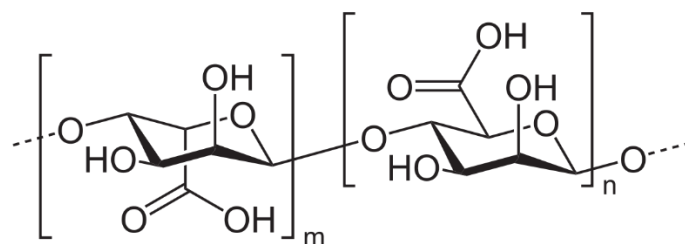
2 Обсуждение результатов

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Исходные вещества и материалы

В качестве исходных целлюлозосодержащих материалов были использованы: бумажная целлюлоза (БЦ), микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), а также альгиновая кислота (АК) представляющая собой гетерополисахарид, образованный двумя остатками полиуроновых кислот: (D-маннуроновой и L-гулурановой) в разных пропорциях. На приведенном ниже рисунке изображены фрагменты полимерных участков данных веществ.

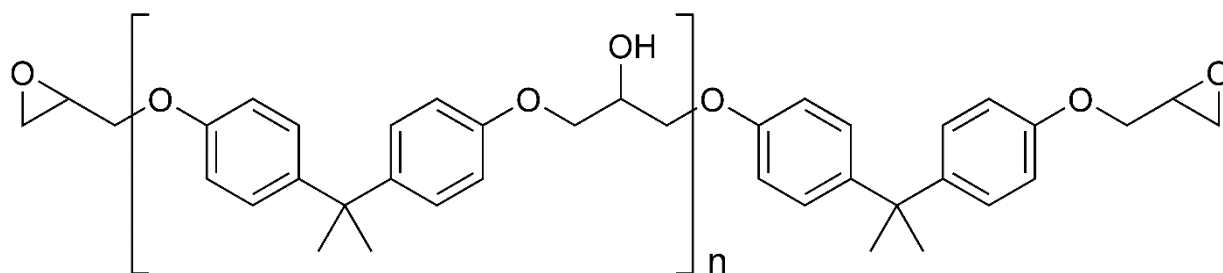




Альгиновая кислота

В качестве изоцианатов мы использовали толуендиизоцианат (I) (Desmodur IL 1351), тример гексаметилендиизоцианата (II) (Desmodur N 3390 [28]).

Кроме того, для получения привитого сополимера использовалась эпоксидная смола ЭД-20, эпоксидным компонентом которой является продукт конденсации эпихлоргидрина с бисфенолом А:



Использование целлюлозы и её производных в качестве сорбентов для очистки водных и водно-органических сред представляет значительный интерес в виду их доступности и дешевизны, способности к биологическому разложению, нетоксичности, долговечности, термической и механической стабильности и т. д. [29].

Однако немодифицированные целлюлозосодержащие сорбенты имеют сравнительно невысокие равновесно-кинетические характеристики сорбции, поэтому при разработке новых сорбентов очень важен поиск способа обработки полисахаридных биосорбентов с целью улучшения их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов. Эти свойства могут быть дополнительно улучшены с помощью различных методов модификации, сре-

ди которых прививка дополнительных функциональных групп считается наиболее перспективной [30].

Карбоксиметилцеллюлоза и альгиновая кислота имеют такой недостаток при использовании их в качестве сорбента, как растворимость в воде. Поэтому в своей работе мы обратились к исследованию возможности получения на основе БЦ, МКЦ, КМЦ и АК сорбционных материалов, обладающих высокими равновесно-кинетическими характеристиками сорбции и полезными физико-механическими свойствами.

У каждого из исследованных материалов есть как достоинства, так и недостатки. Выбор бумажной целлюлозы обусловлен её доступностью и развитой волокнистой структурой. Микрористаллическая целлюлоза интересна тем, что имеет меньшую степень полимеризации, по сравнению с БЦ. Карбоксиметилцеллюлоза и альгиновая кислота имеют в своем составе карбоксильные группы, которые являются активными центрами хемосорбции.

2.1.2 Модификация целлюлозы изоцианатами

Для получения бумажной целлюлозы использовали макулатуру двух марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона. Измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью гидроразбивателя турбулентного типа. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили 3% раствором H₂O₂ при интенсивном перемешивании в те-

чение 20 мин при 25 °С. После окончания отбеливания образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления перекиси водорода и сушили на воздухе.

В качестве изоцианатов были использованы два коммерческих продукта: Desmodur IL 1351 (на основе толуендиизоцианата) и Desmodur N 3390 (на основе тримера гексаметилендиизоцианата) – производитель Bayer Material Science AG. Для ускорения реакции изоцианатов с целлюлозой применяли октоат олова (D-19) – производитель Momentive Amer Ind (США).

Реакции по модификации проводили в двух вариантах: первый вариант с использованием растворителя (ДМСО или ДМФА), второй вариант без растворителя.

По первому варианту модификацию проводили при комнатной температуре в ДМСО в течении 10 ч при перемешивании с использованием различных массовых соотношений целлюлоза / диизоцианат. Продукты реакции выделяли путем разбавления реакционной смеси водой и последующего фильтрования осадка. Модификация целлюлозы подтверждена с помощью ИК спектроскопии: в ИК спектрах продуктов реакции в отличие от спектра исходной целлюлозы присутствуют полосы поглощения: 1690 см⁻¹ и 1555 см⁻¹ (C=O амида), 1460 см⁻¹ (C–N амида), 765 см⁻¹ (CH₂), также меняется вид полосы валентных колебаний C–H связей (рисунок 2.1.1).

По второму варианту модификацию проводили также при комнатной температуре, но уже без использования ДМСО. Целлюлозу помещали в шприц на 5 мл, затем её пропитывали раствором диизоцианата в этилацетате (в соотношении 1 : 1) с добавлением октоата олова (0,1% по массе от массы диизоцианата) и оставляли до полного схватывания в течение 5 дней. После чего полученный полимер извлекали из трубки, кондиционировали в течение 10 дней и измельчали.

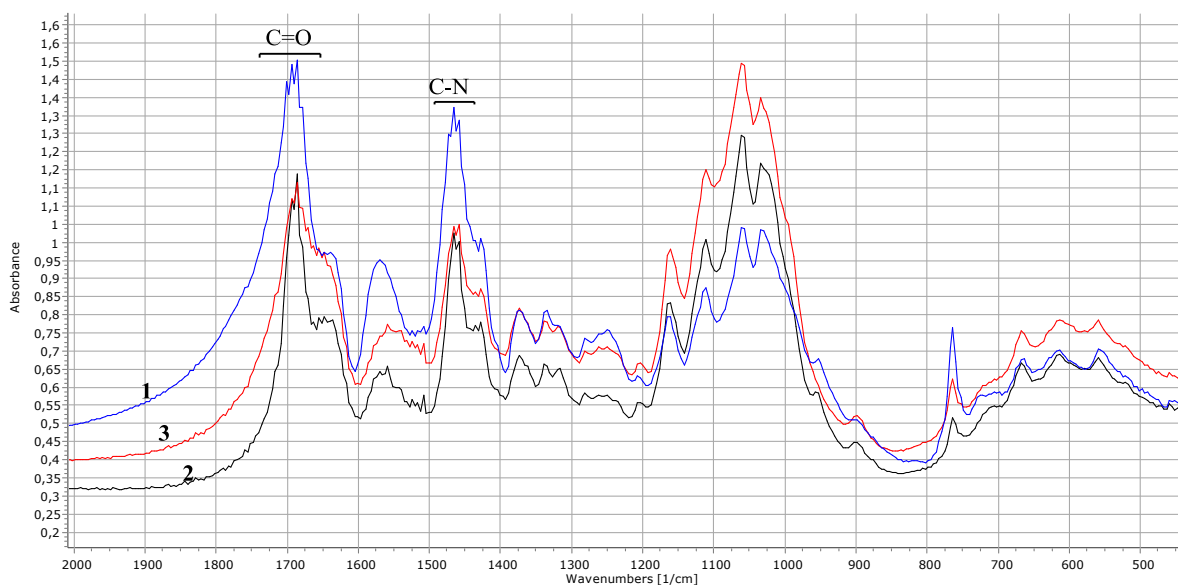


Рисунок 2.1.1 – ИК спектры целлюлозы, модифицированной изоцианатом **I** в среде ДМСО.

Аналогичным способом был получен сополимер целлюлозы с КМЦ и сополимер целлюлозы с альгинатом натрия. Для этого изоцианатом «сшивалась» смесь целлюлозы с КМЦ или альгинатом натрия.

Полученные сорбционные материалы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопией (SEM), твердотельной (CP MAS) ЯМР ^{13}C спектроскопией и ИК-фурье спектроскопией.

Электронная сканирующая микроскопия (SEM). Микроструктура сорбентов была исследована методом электронной сканирующей микроскопии на двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с системой энергодисперсионного микроанализа с возможностью трехмерной реконструкции, визуализации и модификации объектов электронными и сфокусированными ионными пучками. Исследования микроструктуры и структурных особенностей проводили при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме низкого вакуума (~ 60 Па) для минимизации зарядки поверхности образцов. Исследования элементного состава образцов проводились методом микрорентгеноспектрального анализа с исполь-

зованием энергодисперсионного кремневого дрейфового детектора ApolloX, с разрешением от >131 эВ, для линии MnK при 100000 имп/с.

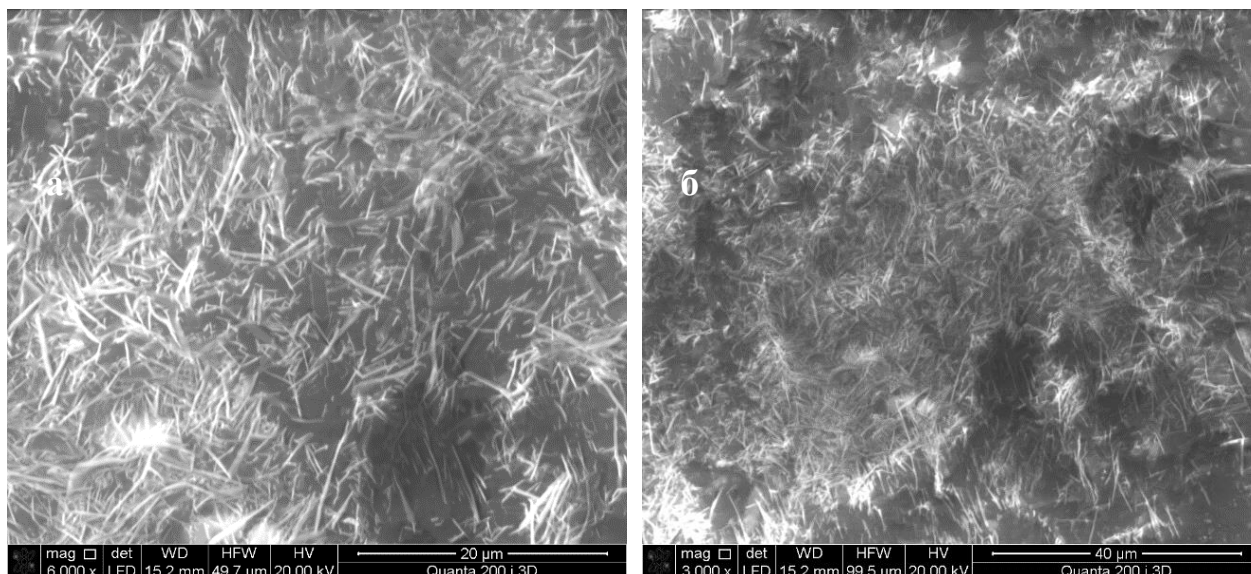


Рис. 2.1.2 – SEM изображение модифицированной изоцианатом бумажной целлюлозы (образец 4) при различном увеличении: а – 6000 кратное увеличение; б – 3000 кратное увеличение.

На приведенном выше изображении заметны фрагменты целлюлозных волокон, переплетенных между собой. Видно, что целлюлозные волокна относительно равномерно распределены в объеме материала.

Твердотельная (CP MAS) ЯМР ^{13}C спектроскопия. В работах [31,32] нами были продемонстрированы возможности использования твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для анализа эфиров целлюлозы. Поэтому некоторые из полученных сорбентов были охарактеризованы CP MAS ЯМР ^{13}C спектрами.

Регистрация твердотельных спектров ЯМР ^{13}C выполнена на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц.

Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TRPM). При регистрации спектров ^{13}C MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов 256.

Спектры ЯМР обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01.

На рисунке 2.1.3 представлены CP MAS ЯМР ^{13}C спектры некоторых сорбентов, модифицированных изоцианатами.

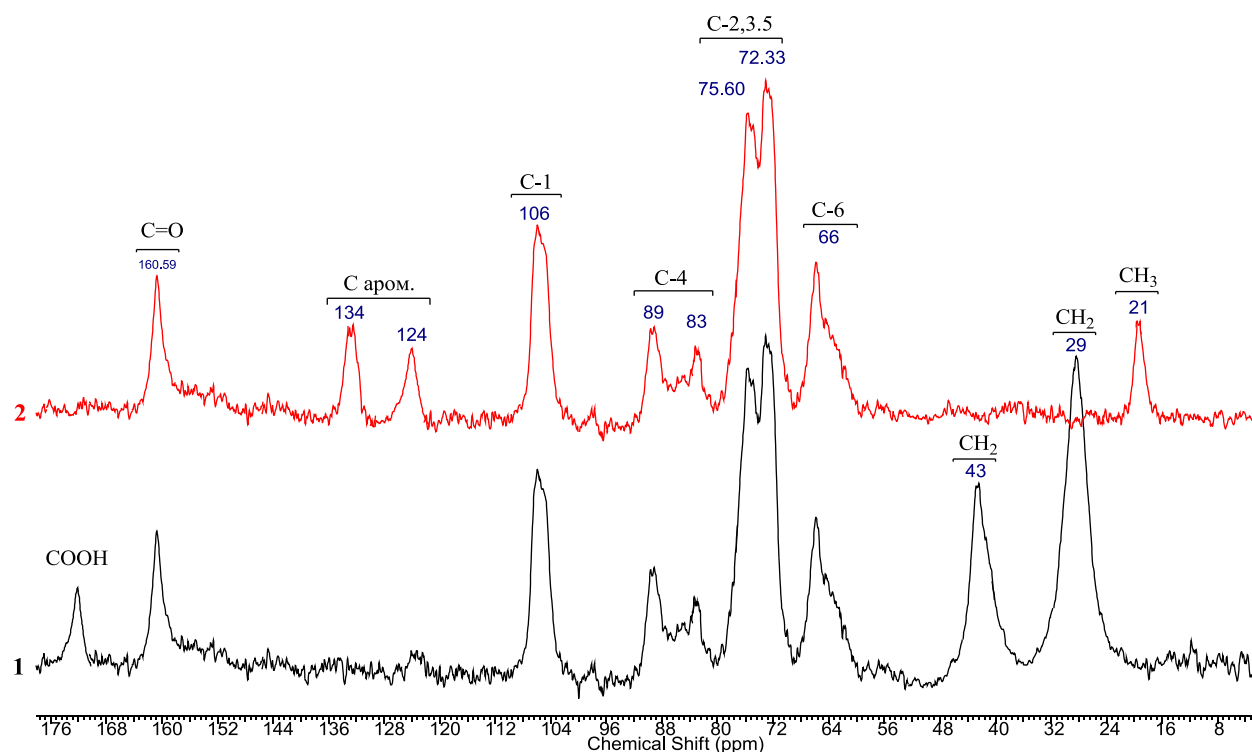


Рисунок 2.1.3 – Твердотельные спектры (CP MAS) ЯМР ^{13}C : №1 – сорбент на основе микрокристаллической целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и изоцианата **II**; № 2 – сорбент на основе микрокристаллической целлюлозы и изоцианата **I**.

В CP MAS ЯМР ^{13}C спектрах всех модифицированных изоцианатами целлюлозных сорбентов (рис. 2.1.3) можно обнаружить сигналы в следующих диапазонах: 158-165 м.д. – углеродные атомы группы $\text{C}=\text{O}$ уретановой связи, 104-108 м.д. – ацетальные атомы углерод С-1, 88-90 м.д. и 81-85 м.д. – атомы углерода С-4, 70-79 м.д. – атомы углерода С-2,3,5, 60-66 м.д. – атомы углерода С-6 глюкопиранозного кольца. Данные сигналы присутствуют во всех спектрах ЦПК. Кроме того, в спектрах имеются характерные сигналы изоцианатного компонента. В случае гексаметилендиизоцианата это сигналы: 40-47 м.д. (атомы углерода С-1' и С-6' метиленовых группы фрагментов $\text{CH}_2\text{-NH-(C=O)}$ и $\text{CH}_2\text{-N-(C=O)}$) и 24-32 м.д.– атомы углерода С-2',3',4',5' гексаметиленового фрагмента. В случае толуендиизоцианата это сигналы: 130-136 м.д. и 120-127 м.д. (атомы углерода ароматического кольца), 20-23 м.д. (метильный радикал). В случае изофорондиизоцианата это сигналы изофоронового фрагмента 18-20, 29-31, 39-41, 45-47 м.д.

ИК-Фурье спектроскопия. Спектры ИК регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках КВг. Для приготовления таблеток, смесь, состоящая из 4 мг сорбента и 200 мг КВг растиралась в ага-товой ступке, затем полученный материал дополнительно измельчался на полуавтоматической вибрационной мельницы Herzog HP-M 100 в течение 20 с, после чего из порошков прессовали таблетки. Спектры регистрировались в диапазоне от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} , 48 сканирований, шаг 2 см^{-1} . Спектры в электронном виде обрабатывались с помощью программного обеспечения СпектраЛюм, v. 1.02 и SpectraGryph, v.1.0.2.

Во всех ИК спектрах полученных производных целлюлозы содержатся характерные полосы поглощения: 1690 см^{-1} и 1555 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ уретановой группы), 1463 см^{-1} (C-N уретана) (рис. 2.1.1).

Можно сделать вывод, что при использовании диизоцианатов (I, II) в качестве связующего, между целлюлозными волокнами образуются прочные уретановые связи. При чем, в случае использования КМЦ или альгината

натрия происходит «сшиванием» целлюлозной цепочки с молекулами данного полисахарида, что приводит к созданию нового полимерного сорбента. На ниже приведенной схеме 2.1.1 показан процесс ковалентного связывания целлюлозных волокон с КМЦ.

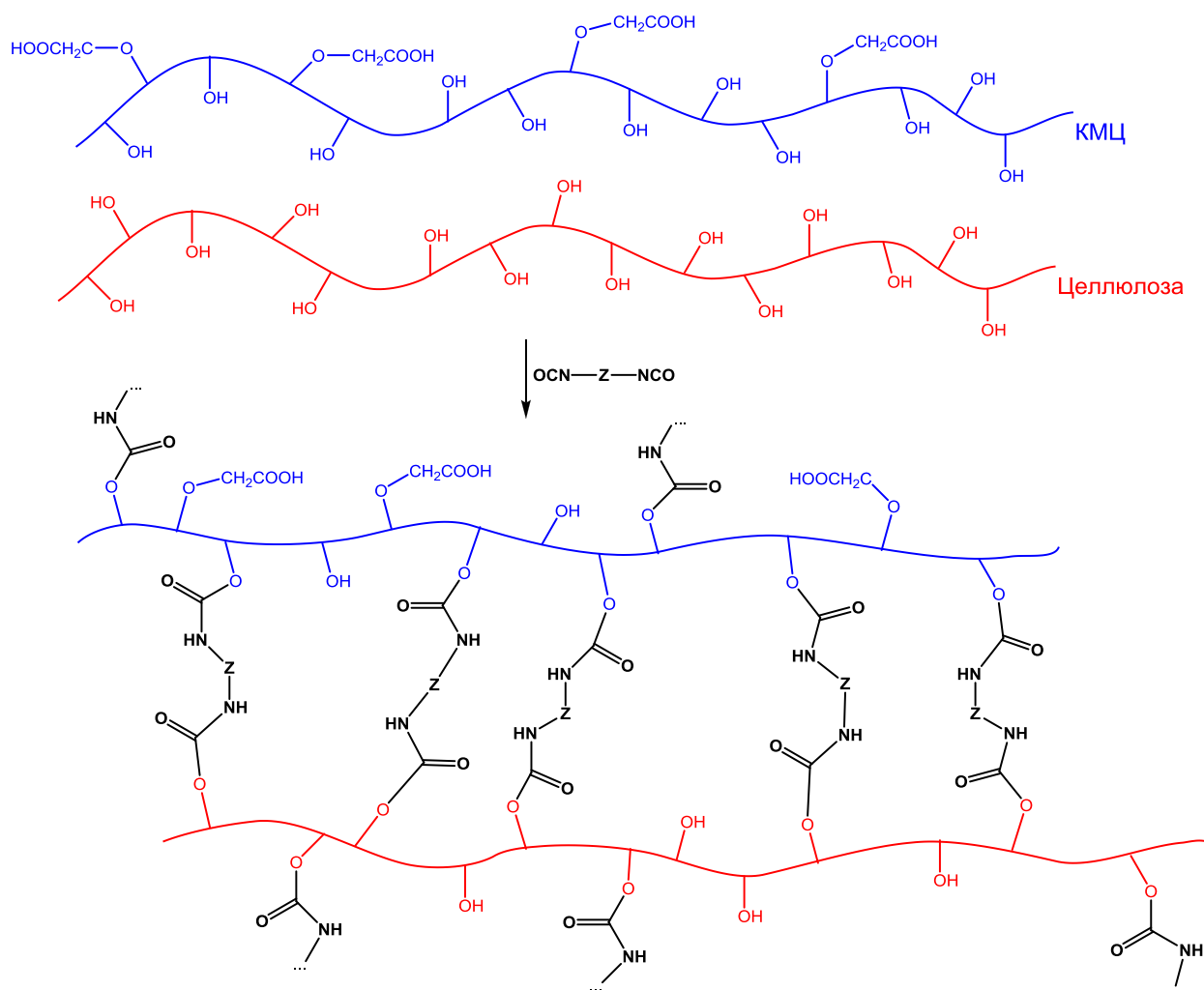


Схема 2.1.1 – Процесс ковалентного связывания целлюлозных волокон с КМЦ при помощи связывающего агента изоцианаты (I) и (II).

Разработанный нами способ модификации целлюлозы отличается простой эксперимента и доступностью использованных реагентов.

2.1.3 Модификация целлюлозы эпоксидной смолой (ЭД-20)

В дальнейшем мы обратились изучению возможности получения сорбента с использованием эпоксидной смолы марки ЭД-20, эпоксидным компонентом которой является реакционноспособный продукт на основе дифенилолпропана (бис-фенола А) и эпихлоргидрина с массовой долей эпоксидных групп 20%. Целлюлозу подготавливали как описано в предыдущем разделе.

Сополимер получали следующим образом: целлюлозу пропитывали раствором эпоксидной смолы в этилацетате (в соотношении 1 : 1), затем добавляли соответствующее количество отвердителя – полиэтиленполиамина (ПЭПА), разбавленного этилацетатом в соотношении 1 : 1 и оставляли до полного схватывания в течение 5 дней. После чего полученный полимер извлекали из формы и измельчали. Общая схема реакции целлюлозы с эпоксидом представлена на схеме ниже.

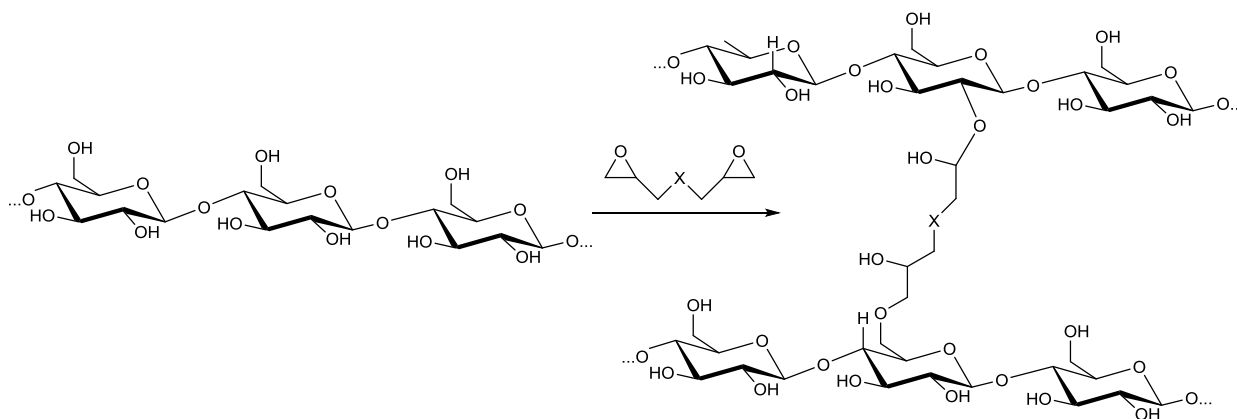


Схема 2.1.2 – Общая схема реакции целлюлозы с эпоксидом.

Аналогичным образом получали сополимеры с карбоксиметилцеллюлозой и альгинатом натрия.

Для получения более эффективного сорбента в сополимер с целлюлозой был добавлен этилендиаминтетраацетат натрия (трилон Б).

Полученные материалы были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (SEM) рисунки 2.1.4 и 2.1.5.

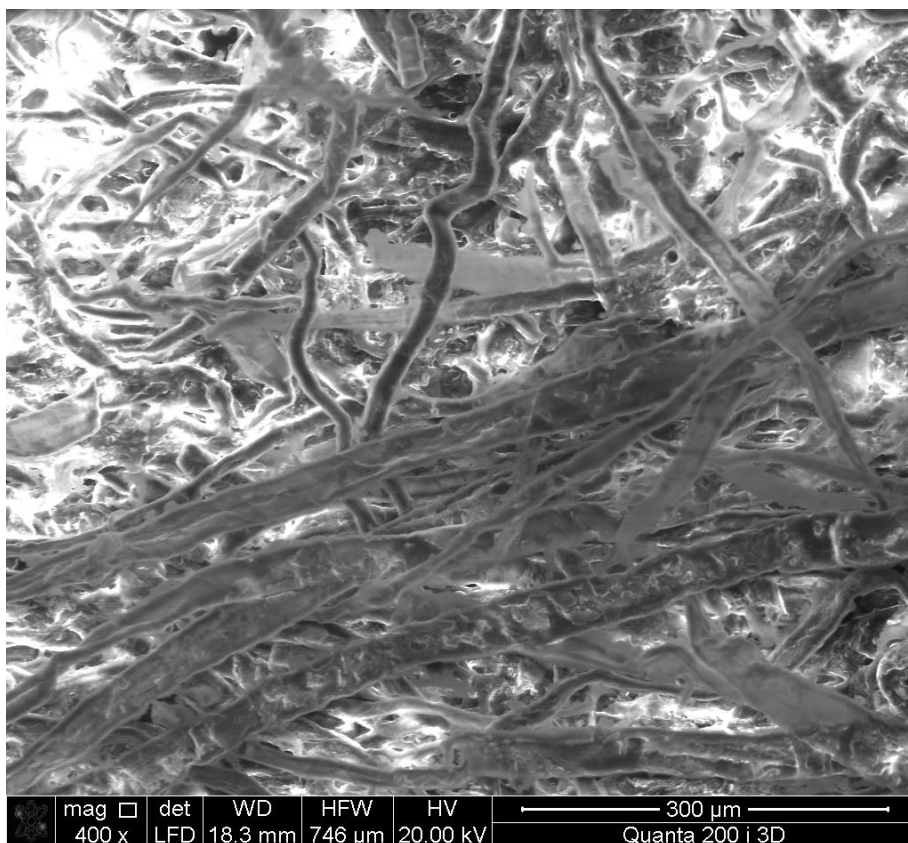


Рис. 2.1.4 – SEM изображение модифицированной эпоксидной смолой бумажной целлюлозы при 3000 кратное увеличение.

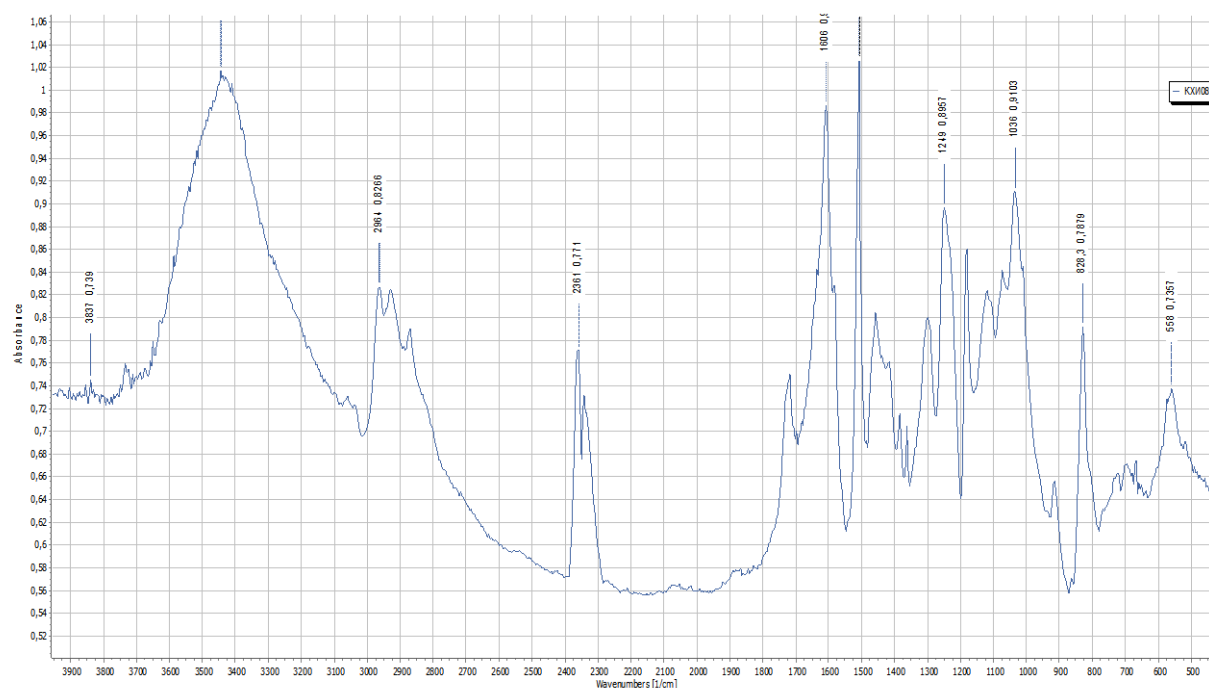


Рисунок 2.1.5 – ИК спектры целлюлозы, модифицированной эпоксидной смолой.

Можно сделать вывод, что при использовании эпоксидной смолы ЭД-20 в качестве связующего, между целлюлозными волокнами образуются эфирные связи. При чем, в случае использования КМЦ или альгината натрия происходит «сшивание» целлюлозной цепочки с молекулами данных полисахаридов, что приводит созданию нового полимерного сорбента. На ниже приведенной схеме 2.1.3 показан процесс ковалентного связывания целлюлозных волокон с КМЦ.

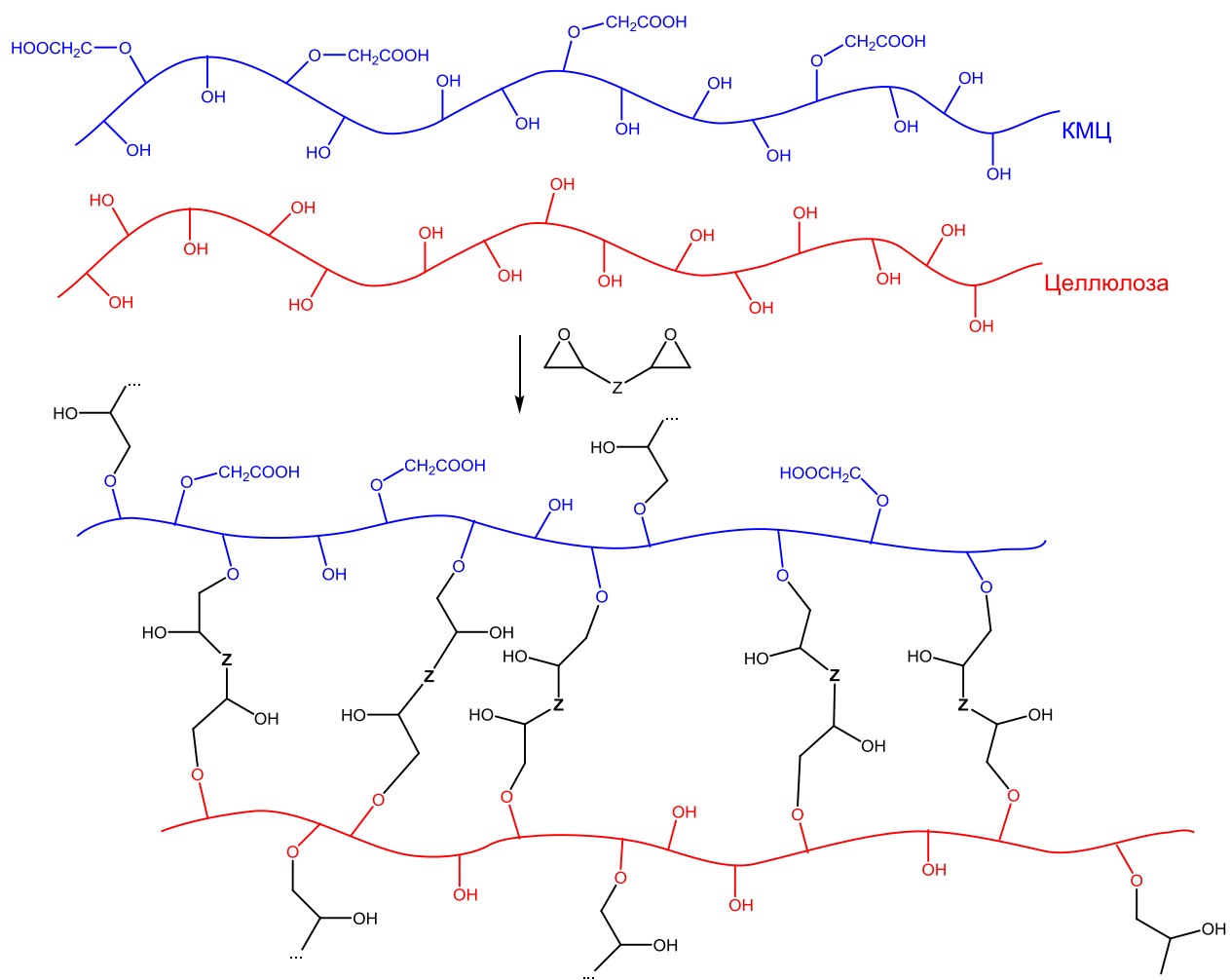


Схема 2.1.3 – Процесс ковалентного связывания целлюлозных волокон с КМЦ при помощи сшивающего агента – эпоксидной смолы ЭД-20.

Разработанный нами способ модификации целлюлозы отличается простой эксперимента и доступностью использованных реагентов.

2.2 Исследование кинетических характеристик сорбентов и построение градуировочных графиков

2.2.1 Исследование кинетики сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III) из водных растворов исследуемыми образцами целлюлозы

Изучение кинетики процесса сорбции дает возможность определить такие параметры сорбционного материала, как скорость достижения сорбционного равновесия, сорбционная емкость и механизм взаимодействия ионов с сорбентом.

Изучение процесса сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III) осуществляли в статических условиях из водных растворов сульфата меди (II), сульфата никеля и хлорида железа соответственно при перемешивании при комнатной температуре. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию колбочек помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора соответствующей соли с начальной концентрацией (C_0) в диапазоне от $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Данные концентрации как правило характерны для сточных вод предприятий. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металла (C_t) фотоэлектроколориметрическим методом на спектрофотометре КФК-3КМ. Концентрацию Ni^{2+} определяли по окраске комплекса с диметилглиоксимом после разбавления в 10 раз; Cu^{2+} – по окраске аммиачного комплекса; Fe^{3+} – по окраске комплекса с сульфосалициловой кислотой. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Предварительно были построены градуировочные графики зависимости концентрации ионов изучаемых металлов от оптической плотности растворов.

Для построения градуировочных графиков брали по шесть стандартных растворов различной концентрации катиона металла в диапазоне от 10,0 до 35,0 мг на 100 мл воды.

Сорбционную емкость (A_{τ}) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле 1:

$$A_{\tau} = \frac{(C_0 - C_{\tau}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов;

C_{τ} – концентрация ионов в определённый момент времени;

m – масса навески сорбента.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A_p) по формуле 2:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов;

C_p – равновесная концентрация в определённый момент времени;

m – масса навески сорбента.

Степень извлечения (α) определяли по формуле 3:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов;

C_p – равновесная концентрация в определённый момент времени;

m – масса навески сорбента.

Все измерения проводили по 3 раза, затем определяли остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} 3 раза и находили среднее арифметическое значение по формуле 4:

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3} \quad (4)$$

где C_{1-3} – измеренные значения концентрации соответствующего ионов металла, мг/л.

Перечень образцов сорбентов, испытанных на эффективность сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа(III), представлен в таблице 2.2.1

Таблица 2.2.1 – Перечень образцов сорбентов

№ образца	Состав сорбента	Соотношение целлюлоза : реагент
1	Бумажная целлюлоза	Немодифицированная
2	Бумажная целлюлоза + изоцианат I	1 : 0,1
3	Бумажная целлюлоза + изоцианат II	1 : 0,1
4	Бумажная целлюлоза + изоцианат I	1 : 0,4
5	Бумажная целлюлоза + изоцианат II	1 : 0,4
6	Бумажная целлюлоза + ЭД-20 + ПЭПА	1 : 0,5: 0,05
7	КМЦ	Немодифицированная
8	КМЦ + бумажная целлюлоза + ЭД-20 + ПЭПА	1 : 1 : 0,5 : 0,05
9	КМЦ + бумажная целлюлоза + изоцианат I + ПЭПА	1 : 1 : 0,5 : 0,05
10	Бумажная целлюлоза + ЭДТА + ЭД-20 + ПЭПА	1 : 0,5 : 0,5: 0,05

11	Бумажная целлюлоза + ЭДТА + изоцианат II + ПЭПА	1 : 0,5 : 0,5 : 0,05
12	Бумажная целлюлоза + Альгиновая кислота + изо- цианат I + ПЭПА	1 : 0,5 : 0,5 : 0,05

На рисунках 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III) соответственно, для не модифицированной целлюлозы и модифицированных образцов.

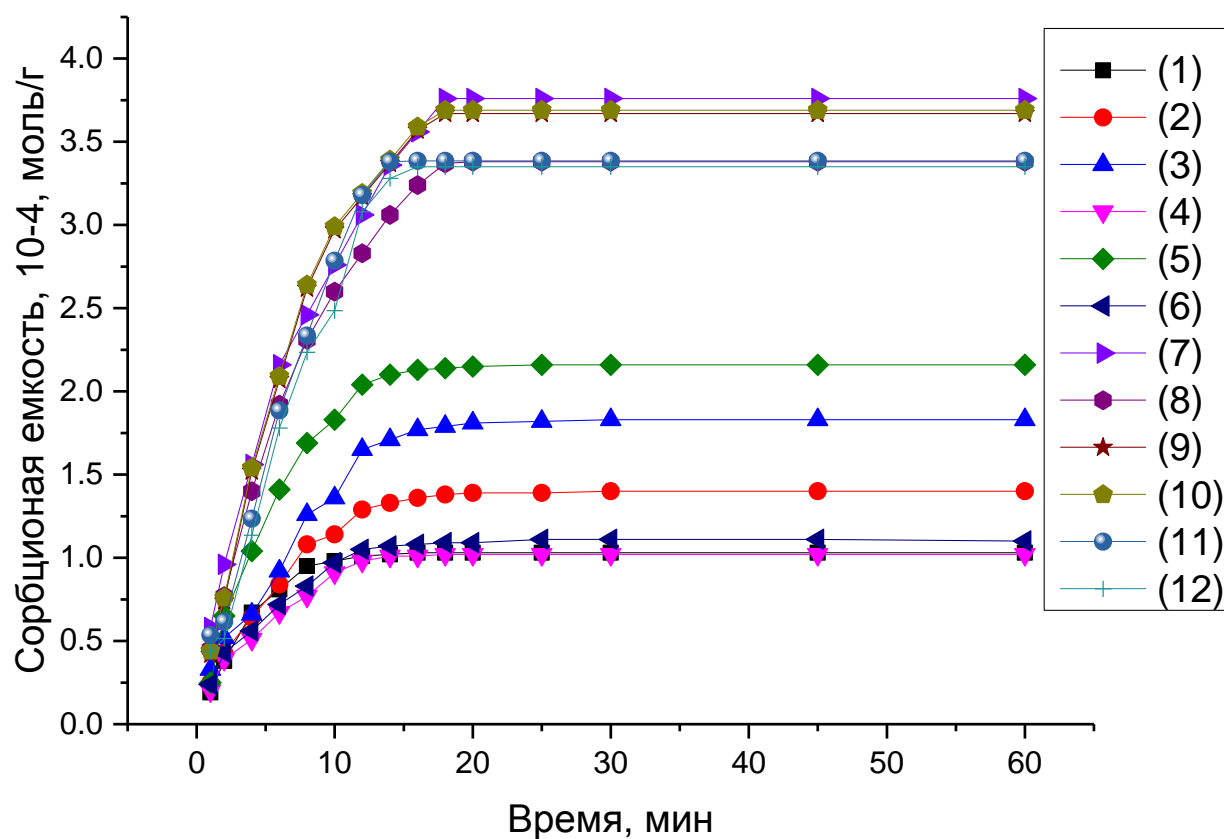


Рисунок 2.2.1 – Кинетика сорбции ионов меди (II) сорбентами (1-12).

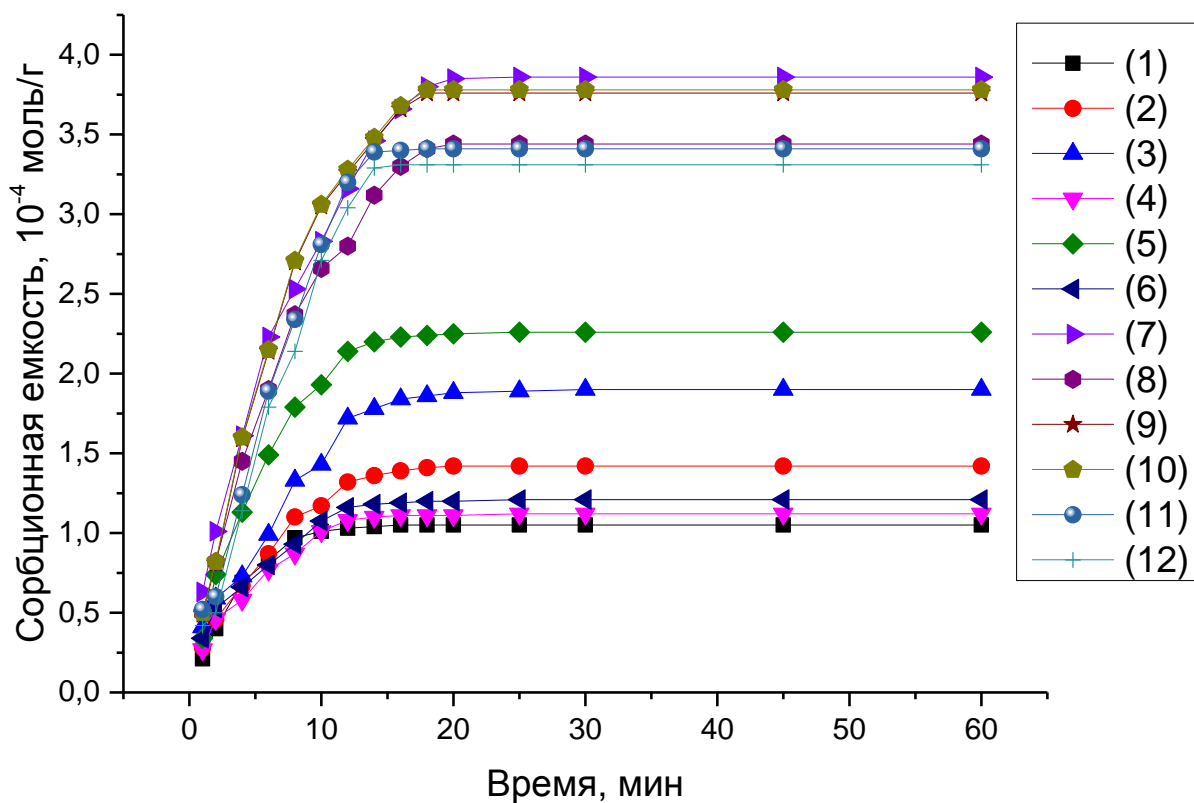


Рисунок 2.2.2 – Кинетика сорбции ионов никеля (II) сорбентами (1-12).

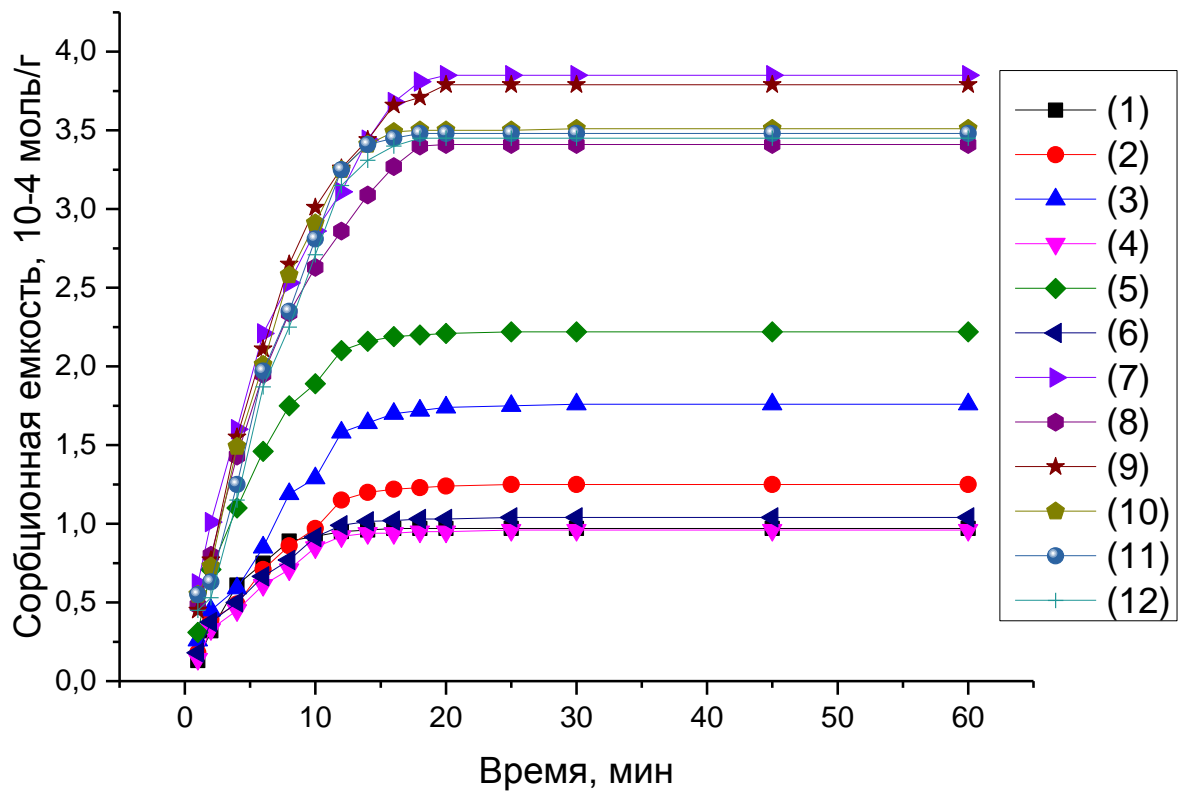


Рисунок 2.2.3 – Кинетика сорбции ионов железа (III) сорбентами (1-12).

Как видно из приведенных графиков, наибольшей сорбционной емкостью обладает карбоксиметилцеллюлоза (7). Однако использовать КМЦ в качестве сорбента проблематично по причине её растворимости в воде. Следует сказать, что в данном случае протекает хемосорбция, обусловленная взаимодействием ионами металлов с карбоксильными группами КМЦ. Количество COOH групп было уставлено на основании твердотельного спектра ЯМР ^{13}C карбоксиметилцеллюлозы (рис. 2.2.4).

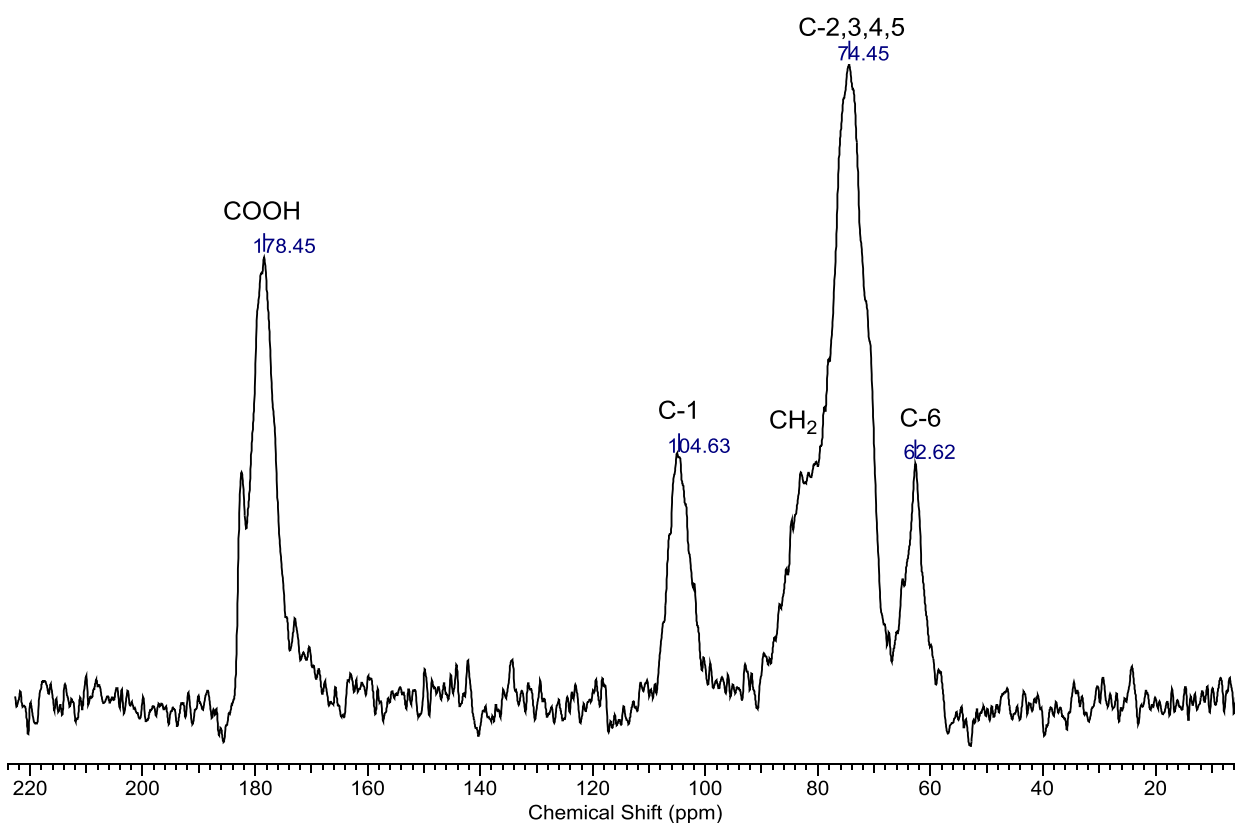


Рисунок 2.2.4 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр карбоксиметилцеллюлозы.

Практически не уступают в сорбционной емкости гибридные сорбенты (9, 10, 11). Их высокая сорбционная емкость обусловлена также наличием COOH групп. В таблице 2.2.2 представлены сорбционные характеристики исследованных сорбентов.

Таблица. 2.2.2 – Сорбционные характеристики сорбентов

Сорбент №	Время достижения сорбционного равновесия, мин	Cu ²⁺		Ni ²⁺		Fe ³⁺	
		α , %	$A_p, 10^{-4}$ МОЛЬ/Г	α , %	$A_p, 10^{-4}$ МОЛЬ/Г	α , %	$A_p, 10^{-4}$ МОЛЬ/Г
1	16	25	0,97	26	1,02	26	1,05
2	18	31	1,25	34	1,40	35	1,42
3	16	44	1,76	45	1,83	47	1,9
4	17	24	0,96	25	1,03	28	1,12
5	18	55	2,22	54	2,16	57	2,26
6	18	26	1,05	27	1,1	30	1,21
7	16	95	3,76	94	3,77	96	3,86
8	18	85	3,4	84	3,36	86	3,44
9	18	92	3,7	91	3,66	94	3,76
10	16	87	3,5	92	3,67	94,5	3,78
11	16	85	3,4	84	3,35	85	3,42
12	16	91	2,25	90	2,23	92	2,38

Увеличение сорбционной способности модифицированных сорбентов (8-11) по сравнению с образцами (1-6, 12) можно объяснить тем, что присутствующие в них карбоксильные группы участвуют во взаимодействии с ионами меди (II).

2.2.2 Построение градуировочного графика для определения Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} .

Для построения градуировочного графика для определения меди (II) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг меди в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона меди (II) ГСО 7255-96. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения тетрааммиаката меди $\lambda=610,0$ нм относительно раствора, содержащего 15,0 мг меди. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [33].

Для построения градуировочного графика для определения никеля (II) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг никеля в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона никеля (II) ГСО 7265-96. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения комплекса никеля с диметилглиоксимом $\lambda=445,0$ нм относительно раствора, содержащего 15,0 мг никеля. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [34].

Для построения градуировочного графика для определения железа (III) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг железа в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона железа (III) ГСО 7254-96. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой

$\lambda=500,0$ нм относительно раствора, содержащего 15,0 мг меди. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [35].

3 Экспериментальная часть

Твердотельные спектры ЯМР записаны на спектрометре JEOL JNM-ESX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров ^{13}C MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на лармовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов 256. Спектры ЯМР обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01 [36].

Спектры ИК записаны ИК-фурье-спектрофотометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 в таблетках KBr. Обработка ИК спектров осуществлялась с помощью программного комплекса Спектралюм [37] и SpectraGryphv. 1.1.1 [38].

Сканирующая зондовая микроскопия полимеров проводилась на многофункциональном двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для структурной диагностики.

Спектрофотометрические измерения были выполнены на УФ спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

3.1 Обработка целлюлозы

Измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью гидроразбивателя турбулентного типа. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили 3% раствором H₂O₂ при интенсивном перемешивании в течение 20 мин при 25 °С. После окончания отбеливания образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления перекиси водорода и сушили на воздухе.

3.2 Модификация целлюлозы

3.2.1 Получение сорбционного материала (вариант 2 и 4)

Для химической модификации использовали толуендиизоцианат (Desmodur IL 1351).

В плоскодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 5 г целлюлозы, 200 мл предварительно осушенного N,N-диметилфоамида. Содержимое колбы перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. После чего в реакционную смесь добавляли толуендиизоцианат: вариант 2 – 0,5 г (соотношение целлюлоза : изоцианат – 1 : 0,1); вариант 4 – 2 г (соотношение целлюлоза : изоцианат – 1 : 0,4). Реакционную смесь перемешивали 3 суток. Продукты реакции выделяли разбавлением ре-

акционной смеси дистиллированной водой с последующим фильтрованием. Были получены два образца сорбционного материала.

3.2.2 Получение сорбционного материала (вариант 3 и 5)

Для химической модификации использовали тример гексаметилендиизоцианата (Desmodur N 3390).

В плоскодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 5 г целлюлозы, 200 мл предварительно осушенного N,N-диметилфоамида. Содержимое колбы перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. После чего в реакционную смесь добавляли тример гексаметилендиизоцианата: вариант 3 – 0,5 г (соотношение целлюлоза : изоцианат – 1 : 0,1); вариант 5 – 2 г (соотношение целлюлоза : изоцианат – 1 : 0,4). Реакционную смесь перемешивали 3 суток. Продукты реакции выделяли разбавлением реакционной смеси дистиллированной водой с последующим фильтрованием. Были получены два образца сорбционного материала.

3.2.3 Получение сорбционного материала (вариант 6)

Для химической модификации использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли 3 г бумажной целлюлозы, 1,5 г ЭД-20 и 0,15 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был

получен образец сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : ЭД-20 : полиамин – 1 : 0,5 : 0,05.

3.2.4 Получение сорбционного материала (вариант 8)

Для химической модификации использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли смесь состоящую из 3 г целлюлозы и 3 г МКЦ, 1,5 г ЭД-20 и 0,15 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был получен образец сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : МКЦ : ЭД-20 : полиамин – 1 : 1 : 0,5 : 0,05.

3.2.5 Получение сорбционного материала (вариант 9)

Для химической модификации использовали тример гексаметилендиизоцианата (Desmodur N 3390) и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли смесь состоящую из 3 г целлюлозы и 3 г МКЦ, 1,5 г тримера гексаметилендиизоцианата и 0,3 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был получен образец сорбционного

материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : МКЦ : изоцианат : полиамин – 1 : 1 : 0,5 : 0,05.

3.2.6 Получение сорбционного материала (вариант 10)

Для химической модификации использовали этилендиаминтетраацетат натрия, эпоксидную смолу марки ЭД-20 и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли смесь состоящую из 3 г целлюлозы и 1,5 г ЭДТА, 1,5 г ЭД-20 и 0,15 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был получен образец сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : ЭДТА : ЭД-20 : полиамин – 1 : 0,5 : 0,5 : 0,05.

3.2.7 Получение сорбционного материала (вариант 11)

Для химической модификации использовали этилендиаминтетраацетат натрия, толуендиизоцианат (Desmodur IL 1351) и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли смесь состоящую из 3 г целлюлозы и 1,5 г ЭДТА, 1,5 г толуендиизоцианата и 0,15 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и

оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был получен образец сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : ЭДТА : изоцианат : полиамин – 1 : 0,5 : 0,5 : 0,05.

3.2.8 Получение сорбционного материала (вариант 12)

Для химической модификации использовали альгиновая кислота, тример гексаметилендиизоцианата (Desmodur N 3390) и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

Реакцию по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в пластиковой форме объемом 30 мл. В форму добавляли смесь состоящую из 3 г целлюлозы и 1,5 г альгиновой кислоты, 1,5 г тримера гексаметилендиизоцианата и 0,15 г ПЭПА, тщательно перемешивали полученную смесь стеклянной палочкой и оставляли до полного отверждения. Полученный твердый образец размалывали на шаровой мельнице. Был получен образец сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : альгиновая кислота : изоцианат : полиамин – 1 : 0,5 : 0,5 : 0,05.

3.3 Построение градуировочных графиков для определения катионов металлов и измерение сорбции модифицированной и немодифицированной целлюлозой

3.3.1 Построение градуировочного графика для определения Cu^{2+}

1. Готовим шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг меди в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносим необходимый объем рабочего раствора ГСО, добавляя в каждую колбу 20,0 мл 10%-ного раствора аммиака и доводим объем каждого раствора до 100,0 мл дистиллированной водой.

2. Даем раствору отстояться 10 минут для образования устойчивого комплекса и приступаем к измерению оптической плотности. Посторонние градуировочного графика: поочередно фотометрируем стандартные растворы при длине волны максимума поглощения тетрааммиаката меди $\lambda=610,0$ нм относительно раствора, содержащего 5,0 мг меди, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов. [33]

3.3.2 Построение градуировочного графика для определения Ni^{2+}

1. Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг никеля в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносят необходимый объем рабочего раствора ГСО, добавляя в каждую колбу 2 мл бромной воды, 3 мл 10%-ного раствора аммиака, 1 мл спиртового раствора диметилглиоксима и доводим объем каждого раствора до 50,0 мл дистиллированной водой.

2. Даем раствору отстояться 10 минут для образования устойчивого комплекса и приступаем к измерению оптической плотности. Посторонние градуировочного графика: поочередно фотометрируем стандартные растворы при длине волны максимума поглощения $\lambda=445,0$ нм относительно раствора, содержащего 15,0 мг никеля, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов. [34]

3.3.3 Построение градуировочного графика для определения Fe^{3+}

1. Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 10,0 ; 15,0 ; 20,0 ; 25,0; 30,0; 35,0 мг меди в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносят необходимый объем рабочего раствора ГСО, нейтрализуя раствором аммиака или соляной кислот до $\text{pH} = 3-5$, после чего добавляем в каждую колбу 2 мл 20% сульфосалициловой кислоты и доводим объем каждого раствора до 50,0 мл дистиллированной водой.

2. Даем раствору отстояться 10 минут для образования устойчивого комплекса и приступаем к измерению оптической плотности. Посторонние градуировочного графика: поочередно фотометрируем стандартные растворы при длине волны максимума поглощения $\lambda=500,0$ нм относительно раствора, содержащего 15,0 мг железа, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов. [35]

3.3.4 Сорбция Cu^{2+} в растворе соли меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов меди (II) готовили растворы необходимой концентрации: раствор меди с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 253 мг $\text{CuSO}_4 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$, переносили в колбу на 500 мл и растворяли в 500 мл дистиллированной воды, а также раствор 10 % раствора аммиака, разбавляя 100 мл 25 % раствора аммиака, 150 мл дистиллированной воды в мерной колбе объемом 250 мл. После чего в хорошо размешанный раствор соли меди переносили 2,5 г сорбента, отбирали аликвоту 10 мл, перенося в мерную колбу объемом 100 мл, и добавляя 20 мл 10 % раствора аммиака, затем мерили концентрацию и оптическую плотность. Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и 60 мин после добавления сорбента, перед каждым измерением раствор состоящий из соли никеля (II) и сульфосалициловой кислоты оставляли на 10 мин до стабильной синей окраски, что обозначало устойчивость образующегося комплекса. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

3.3.5 Сорбция Ni^{2+} в растворе соли меди ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов меди (II) готовили растворы необходимой концентрации: раствор меди с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 482 мг $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, переносили в колбу на 500 мл и растворяли в 500 мл дистиллированной воды, а также растворы насыщенной бромной воды – 2,5 см³ брома растворяем в 100 см³ дистиллированной воды, 1% спиртовой раствор диметилглиоксима – навеску 1 г диметилглиоксима помещаем в коническую колбу и растворяем в 99 г этилового спирта и 10% водный раствор аммиака – разбавляя 100 мл 25 % раствора аммиака, 150 мл дистиллированной воды в мерной колбе объемом 250 мл. В полученный раствор соли никеля (II) переносили 2,5 г сорбен-

та и отбирали аликвоту 10 мл, перенося ее в мерную колбу на 100 мл, после чего добавляли 2 мл насыщенной бромной вод, 3 мл 10% водного раствора аммиака и 1 1% мл спиртового раствора диметилглиоксима и мерили концентрацию и оптическую плотность. Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и 60 мин после добавления сорбента, перед каждым измерением раствор состоящий из соли никеля (II), бромной воды, раствора аммиака и раствора диметилглиоксима оставляли на 10 мин до стабильной красной окраски, что обозначало устойчивость образующегося комплекса. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

3.3.6 Сорбция Fe^{3+} в растворе соли меди ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов железа (III) готовили растворы необходимой концентрации: раствор меди с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 490 мг $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, переносили в колбу на 500 мл и растворяли в 500 мл дистиллированной воды, а также раствор 20 % сульфосалициловой кислоты, разбавляя 20 мг сухой кислоты в 100 мл дистиллированной воды в мерной колбе объемом 100 мл. После чего в хорошо размешанный раствор соли железа (III) переносили 2,5 г сорбента, отбирали аликвоту 10 мл, перенося в мерную колбу объемом 100 мл, и добавляя 20 мл сульфосалициловой кислоты и мерили концентрацию и оптическую плотность. Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и

60 мин после добавления сорбента, перед каждым измерением раствор состоящий из соли железа (III) и сульфосалициловой кислоты оставляли на 10 мин до стабильной красной окраски, что обозначало устойчивость образующегося комплекса. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

ВЫВОДЫ

1 Проведена модификация целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и альгината натрия с помощью толуендиизоцианата, тримера гексаметилендиизоцианата и эпоксида ЭД-20. Получены новые производные целлюлозы, строение которых подтверждено с помощью ИК- и ЯМР спектроскопии.

2 Исследованы сорбционные характеристики немодифицированной целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы, а также модифицированных целлюлозосодержащих материалов по отношению к ионам меди (II), никеля (II) и железа (III).

3 Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными сорбционными материалами по отношению к ионам меди (II), никеля (II) и железа (III) являются сорбенты, содержащие в своем составе наибольшее количество карбоксильных групп.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г.А. Петропавловский. – Л. : Наука. Ленингр. отделение, 1988. – 295 с.

2 Байклз Н. Целлюлоза и ее производные : пер. с англ. / Н. Байклз, Л. Сегал, под ред. З. А. Роговина. – Том 1. – М. : Мир, 1974. – 500 с.

3 Байклз Н. Целлюлоза и ее производные : пер. с англ. / Н. Байклз, Л. Сегал, под ред. З. А. Роговина. – Том 2. – М. : Мир, 1974. – 512 с.

4 Никифорова Т. Е. Механизм извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов химически модифицированной целлюлозой. / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 527.

5 Никифорова Т.Е. Исследование влияния окислительно-бисульфитной модификации хлопковой целлюлозы на ее ионообменные свойства. / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 1683–1689.

6 Комарова Д.С. Целлюлозные сорбенты для извлечения ионов Cu^{2+} из водных растворов. / Д.С. Комарова. // Центральный научный вестник. – 2017. – Т. 2, № 2. – С. 34.

7 Kumar R. Sorption of Ni (II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by cellulose grafted with poly(HEMA-co-AAc): Kinetic, isotherm and thermodynamic study. / R. Kumar, R. Kr. Sharma, A.P. Singh // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 7, № 3. – 103088. Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343719302118>.

8 O. Abd El-Magied Mahmoud. Cellulose and chitosan derivatives for enhanced sorption of erbium (III). / [Mahmoud O. Abd El-Magied, Ahmed A. Galhoum, Asem A. Atia et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 529. – P. 580–593.

9 Tolba A.A. Ahmad. Synthesis and characterization of poly(carboxymethyl)-cellulose for enhanced La(III) sorption. / [Ahmad A. Tolba, Said I. Mohamady, Shimaa S. Hussin et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 157. – P. 1809–1820.

10 Galhoum A.A. Aspartic acid grafting on cellulose and chitosan for enhanced Nd(III) sorption. / [Ahmed A. Galhoum, Khalid M. Hassan, Osman A. Desouky et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2017. – Vol. 113. – P. 13–22.

11 Huang Chih-Feng. Study of various diameter and functionality of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers on paraquat adsorptions / [Chih-Feng Huang, Cheng-Wei Tub, Rong-Ho Lee et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – Vol. 161. – P. 206–212.

12 Kumar R. Grafting of cellulose with N-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate for efficient removal of Ni(II), Cu(II) and Pd(II) ions from aqueous solution. / Rajesh Kumar, Rajeev Kr. Sharma, Anirudh P. Singh. // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 219, № 15. – P. 249–259.

13 Barsbay M. Porous cellulosic adsorbent for the removal of Cd (II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous media. / [Murat Barsbay, Pınar Akkaş Kavaklı, Serhad Tilki et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 142. – P. 70–76.

14 Auvergne R. Biobased thermo-setting epoxy: present and future / [R. Auvergne, S. Caillol, G. David et al.] // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 1082–1115.

15 Stemmelen M. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: from the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. / [M. Stemmelen, F. Pessel, V. Lapinte et al.] // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2011. – Vol. 49. – P. 2434–2444.

16 Patel A. Curing kinetics of biobased epoxies for tailored applications / [A. Patel, A. Maiorana, L. Yue et al.] // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49. – P. 5315–5324.

17 Maiorana A. Bio-based alternative to the diglycidyl ether of bisphenol A with controlled materials properties. / A. Maiorana, S. Spinella, R.A. Gross // *Bi-omacromolecules*. – 2015. – Vol. 16. – P. 1021-1031.

18 Cheng Rong. Adsorption of Sr (II) from water by mercerized bacterial cellulose membrane modified with EDTA / [Rong Cheng, Mi Kang, Shuting Zhuang et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 364. – P. 645-653.

19 Li Bo. Adsorption of Hg (II) ions from aqueous solution by diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose. / [Bo Li, Ming Li, Jinyao Zhang et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 122. – P. 149-156.

20 M. Tabakci. Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions / Tabakci M., Erdemir S., Yilmaz M. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 148. – P. 428–435.

21 Cheng Zenghui. Sustainable elastomers derived from cellulose, rosin and fatty acid by a combination of “graft from” RAFT and isocyanate chemistry / [Zenghui Cheng, Yupeng Liu, Daihui Zhang et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 131. – P. 387–395.

22 Toshihiko S. Adsorption and desorption of metal ions by systems based on cellulose derivatives that contain amino acid residues / Toshihiko Sato, Shigenori Motomura, Yasuo Ohno // *Sen'i Gakkaishi*. – 1985 – Vol. 41, № 6. – P. 41 – 46.

23 Góes M.M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption / [Mariana Moraes Góes, Milena Keller, Vinicius Masiero Oliveira et al.] // *Industrial Crops and Products*. – 2016 – Vol. 85. – P. 149–158.

24 Charles Y. In-situ polymerization of maleic acid and itaconic acid and crosslinking of cotton fabric / Y. Charles, L. Yun // *Text. Res. J*. – 1999. – Vol. 69, № 10. – P. 782–789.

25 Yakout A.A. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption / [A.A. Yakout, El-Sokkary R.H., Shreadah M.A., et al.] // Carbohydrate Polymers – 2017 – Vol. 172 – P. 20–27.

26 D.W. O'Connell. A chelating cellulose adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions / O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. // Journal of Applied Polymer Science – 2006 – Vol. 99, № 6 – P. 2888–2897.

27 D.W. O'Connell. A modified cellulose adsorbent for the removal of nickel(II) from aqueous solutions / O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology – 2006 – Vol.81 – № 11 – P. 1820-1828.

28 Коммерческие диизоцианаты [электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.kianresin.com/userfiles/files/57-Desmodur_N_3390_BASN_en.pdf

29 U Farooq. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature / Farooq U., Kozinski J. A., Ain Khan M. // Bio-resource Technology. – 2010 – Vol. 101, №. 14. – P. 5043–5053.

30 R. Kumar. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review / Kumar R., Kr. Sharma R., Sing A. P. // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 232. – P. 62–93.

31 Арасланкин С. В. Определение параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии / Арасланкин С.В., Кострюков С.Г., Петров П.С. // Вестник пермского университета. Серия: Химия – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 54–67.

32 Кострюков С.Г. Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы методом твердотельного ЯМР ^{13}C спектроскопии / Кострюков С.Г., Арасланкин С.В., Петров П.С. // Химия растительного сырья. – 2017. – № 4. – С. 31-40.

33 ПНД Ф 14.1:2:4.48-96.

34 ПНД Ф 14.1.46-96.

35 ПНД Ф 14.1:2:4.50-96.

36 ACD/NMR Processor Academic Edition [Электронный ресурс]: – Режим доступа: http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc/.

37 Спектралюм. Программа управления ИК спектрометром Инфр-ЛЮМ ФТ [Электронный ресурс]:– Режим доступа: <http://www.lumex.ru>.

38 Spectragryph – optical spectroscopy software. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/about.html>.

Приложение А
(обязательное)

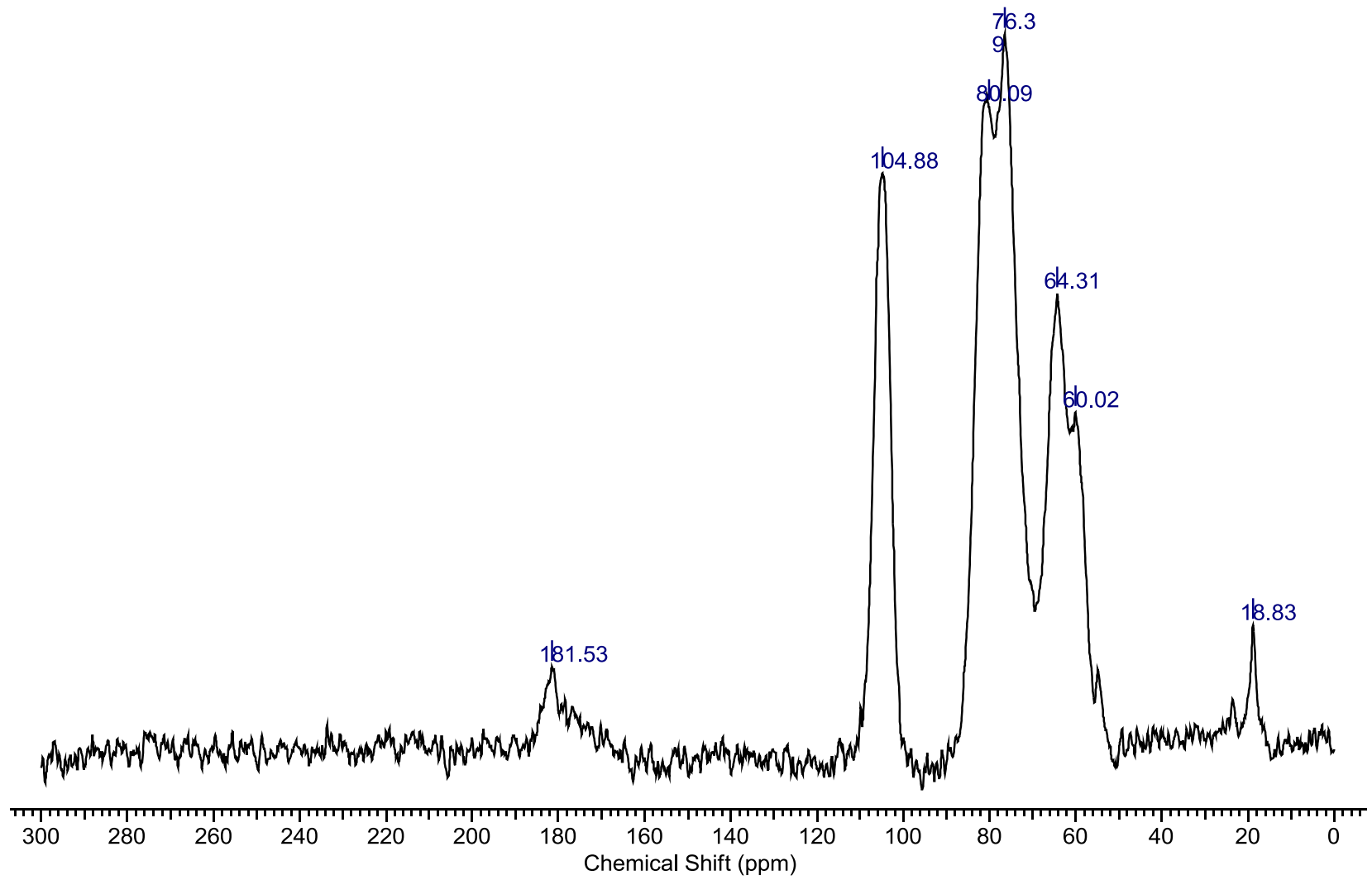


Рисунок А.1 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр альгината натрия

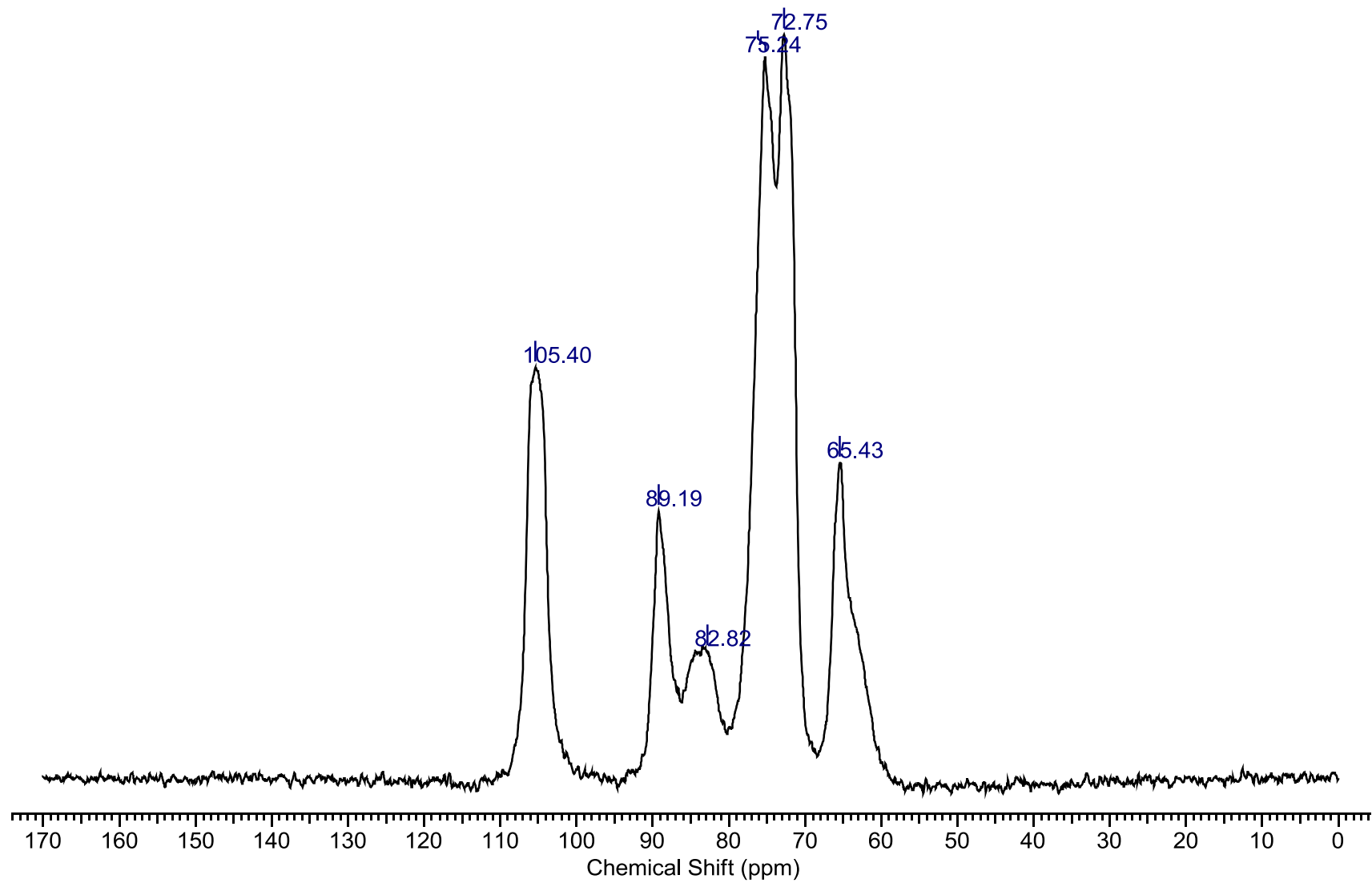


Рисунок А.2 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр микрокристаллической целлюлозы. Вариант (1)

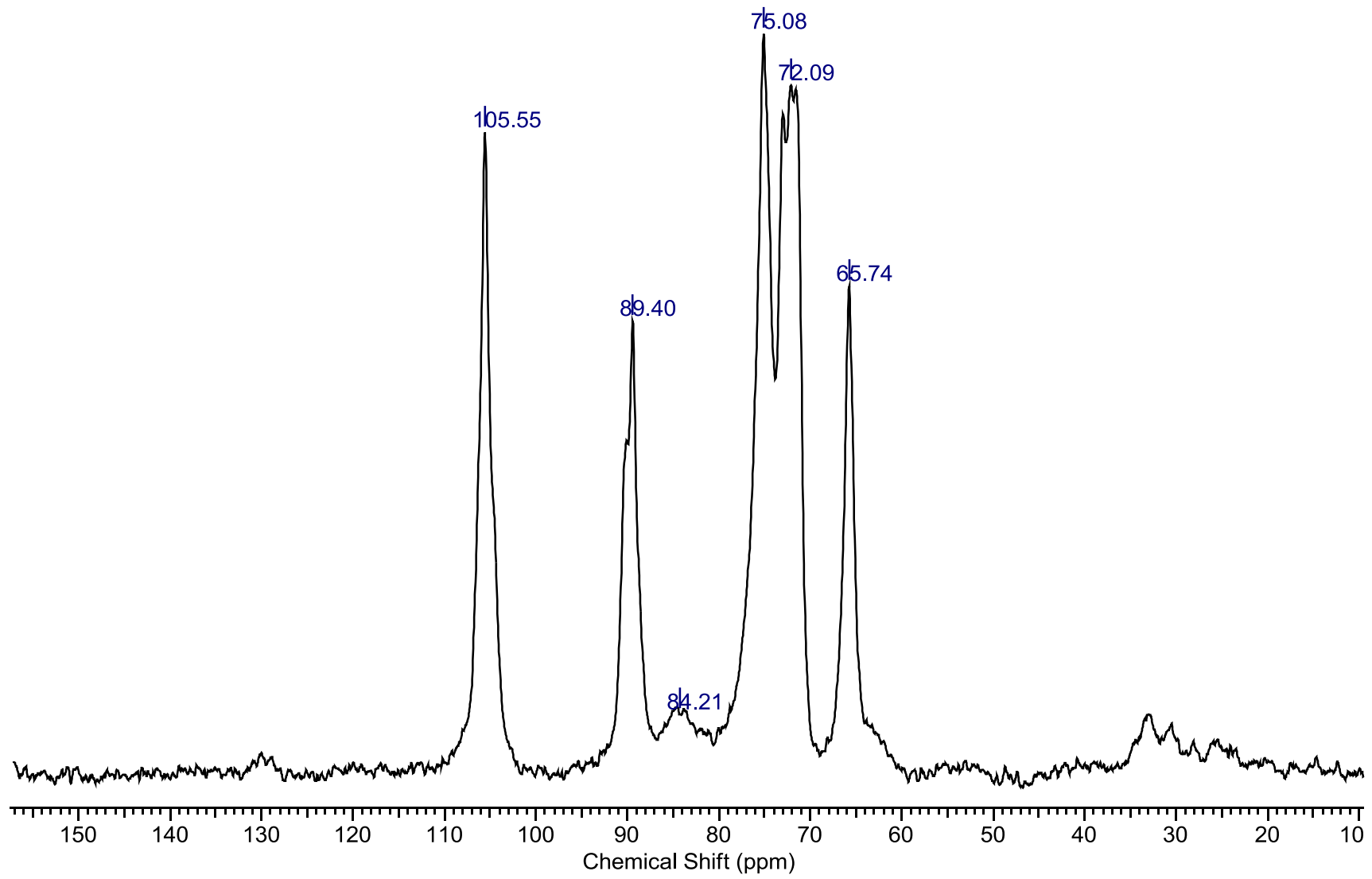


Рисунок А.3 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр бактериальной целлюлозы

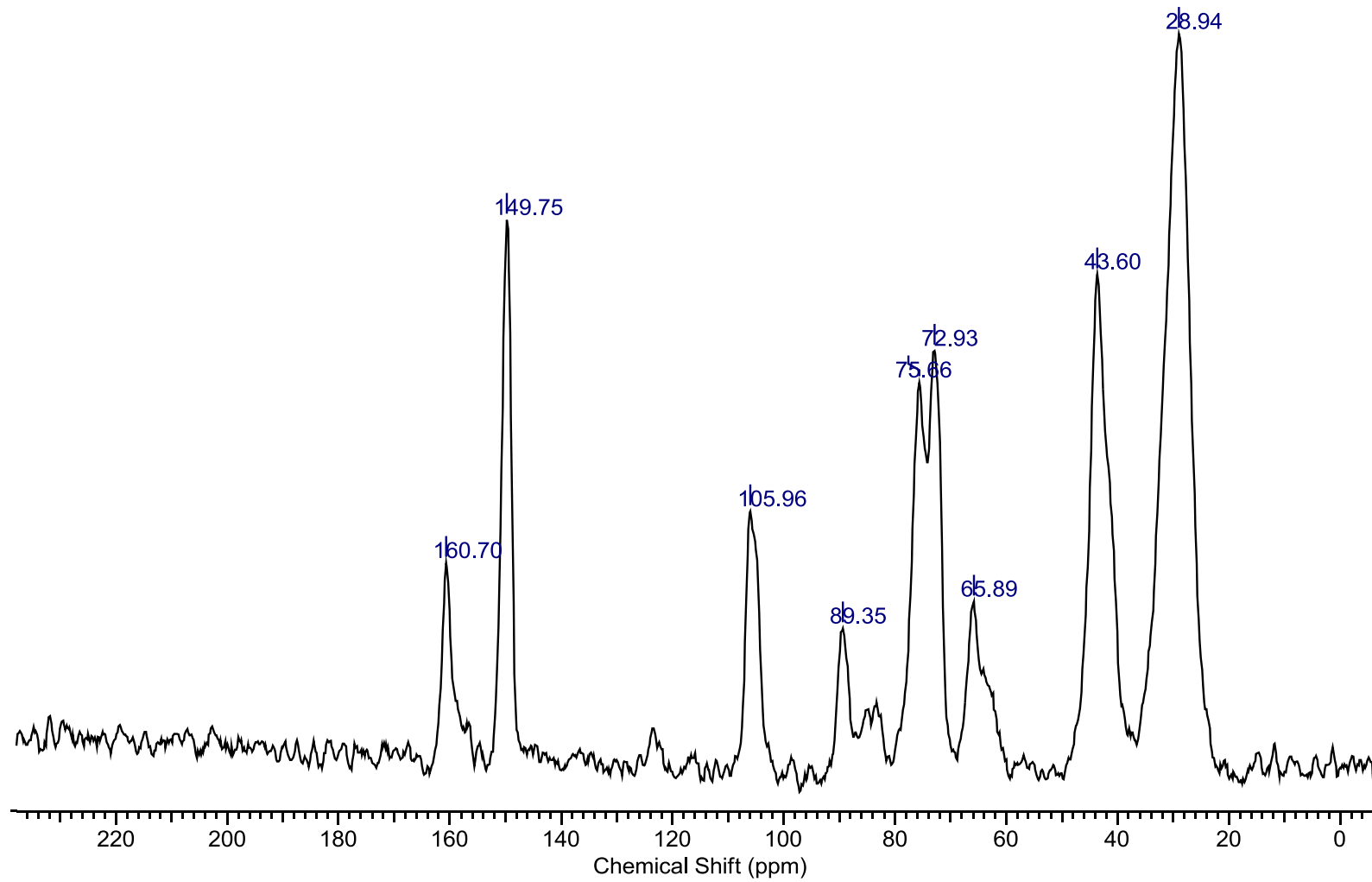


Рисунок А.4 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной изоцианатом I. (Варианты 2 и 4)

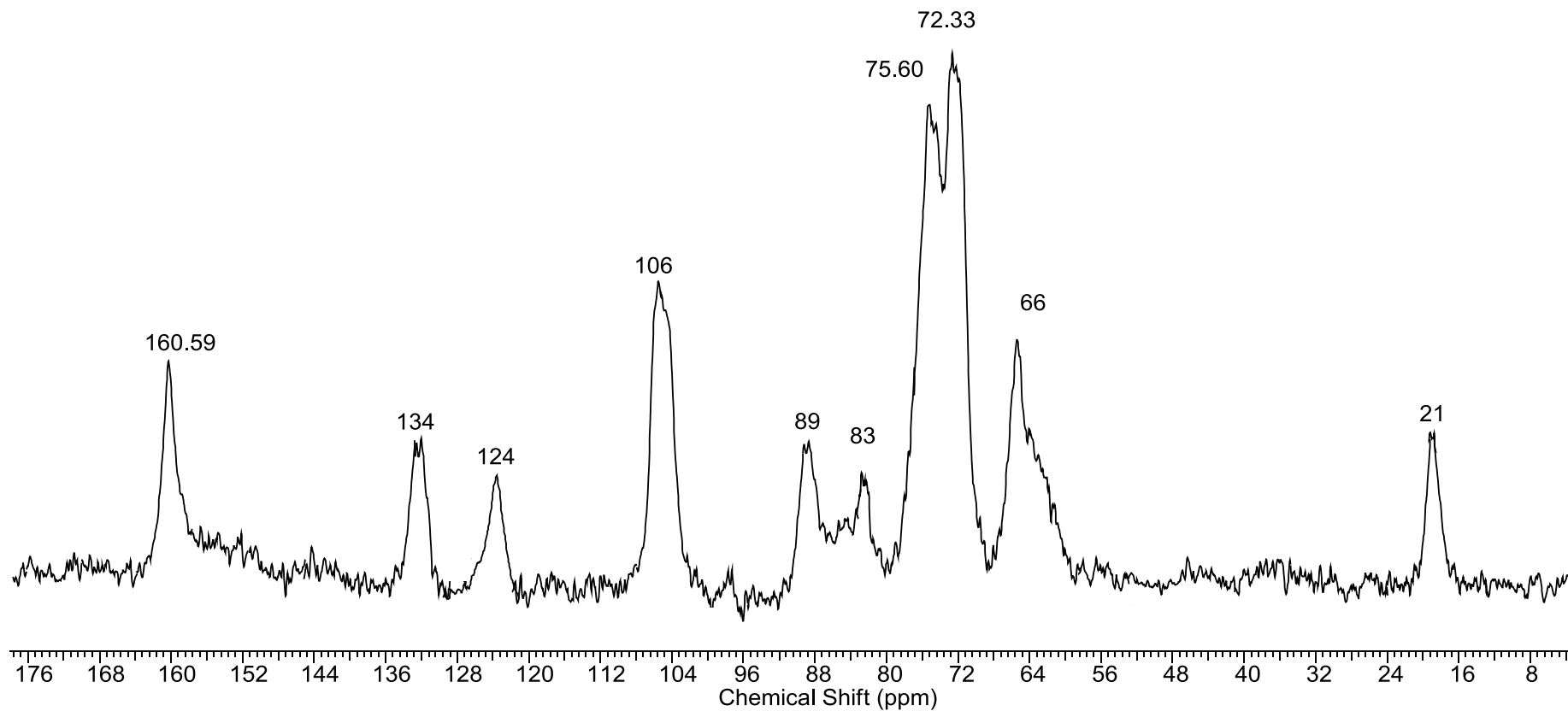


Рисунок А.5 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной изоцианатом II. Варианты (3 и 5)

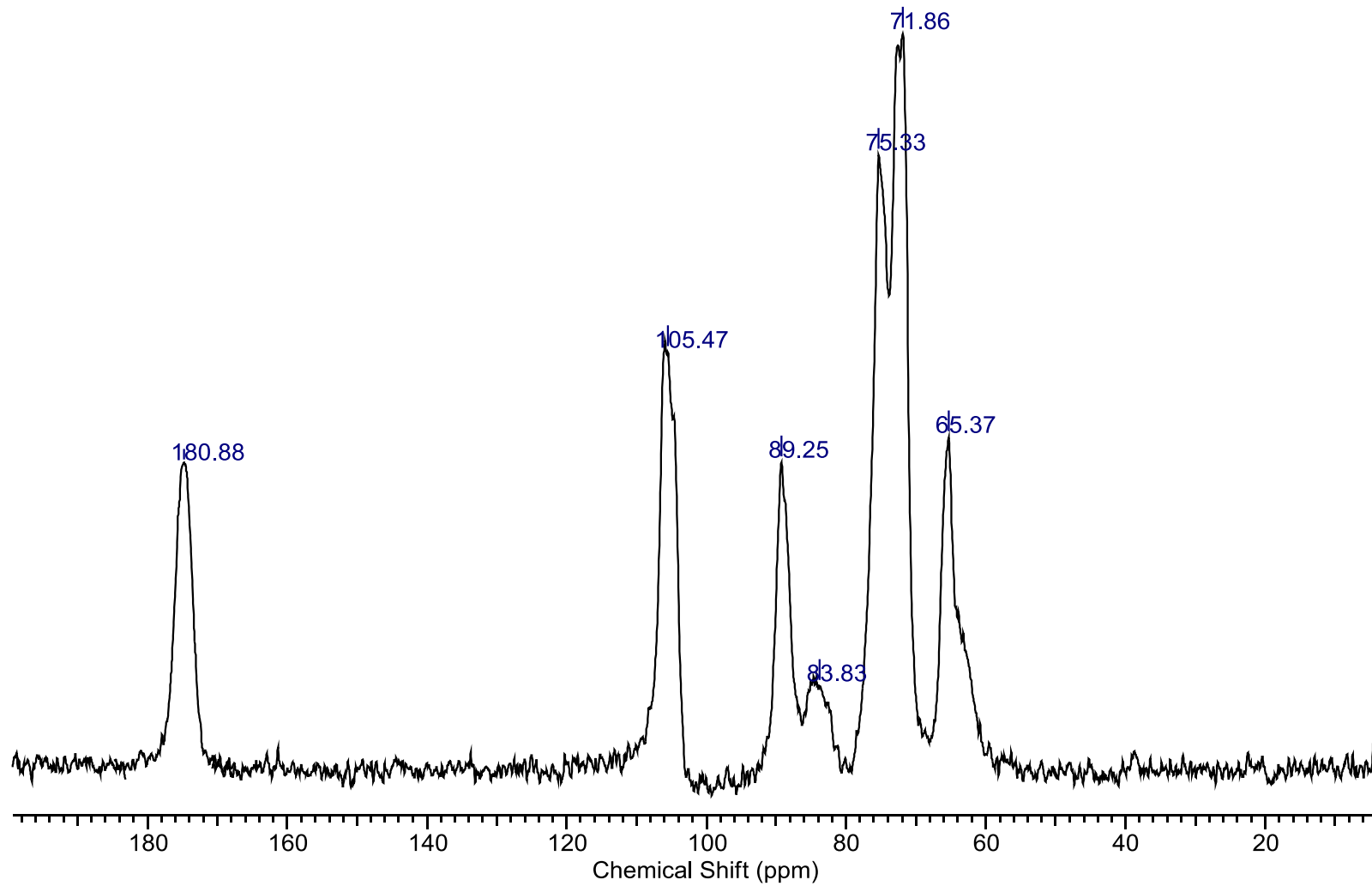


Рисунок А.6 – CP MAS ^{13}C ЯМР спектр карбоксиметилцеллюлозы. Вариант (7)

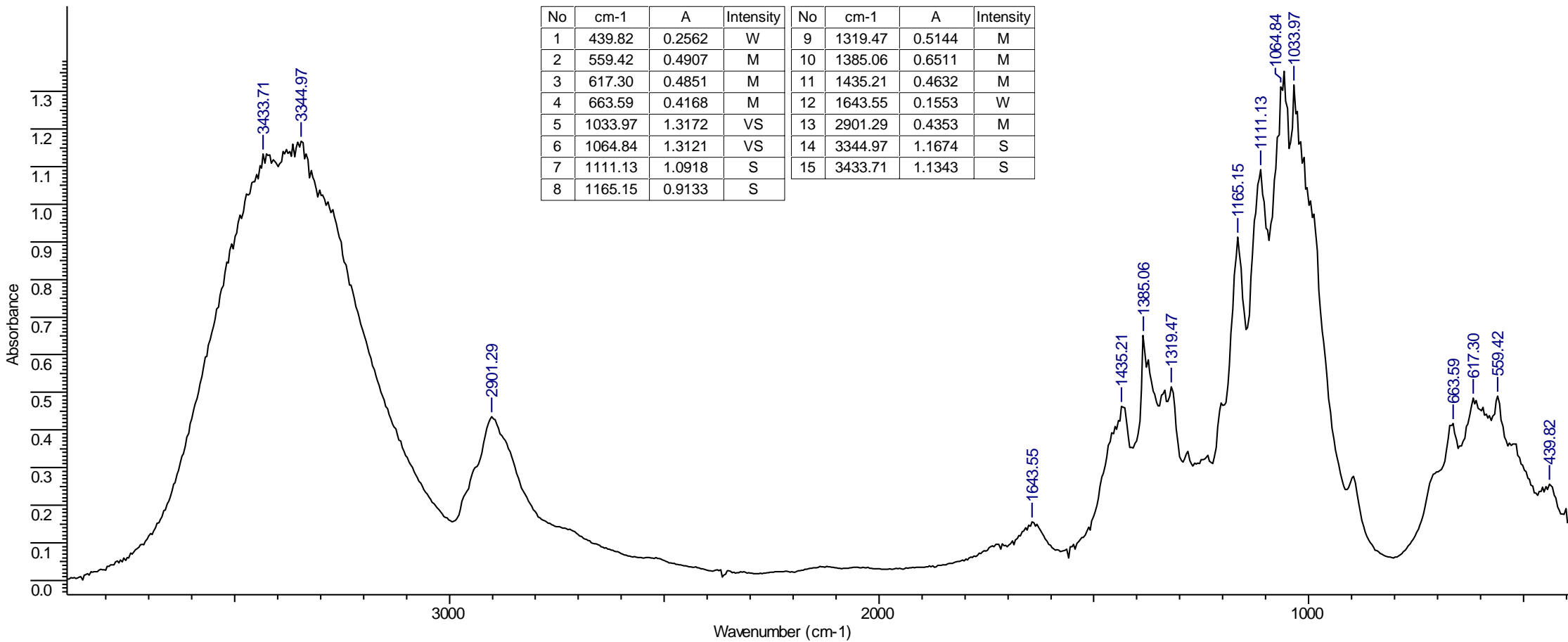


Рисунок А.7 – ИК спектр бумажной целлюлозы. Вариант (1)

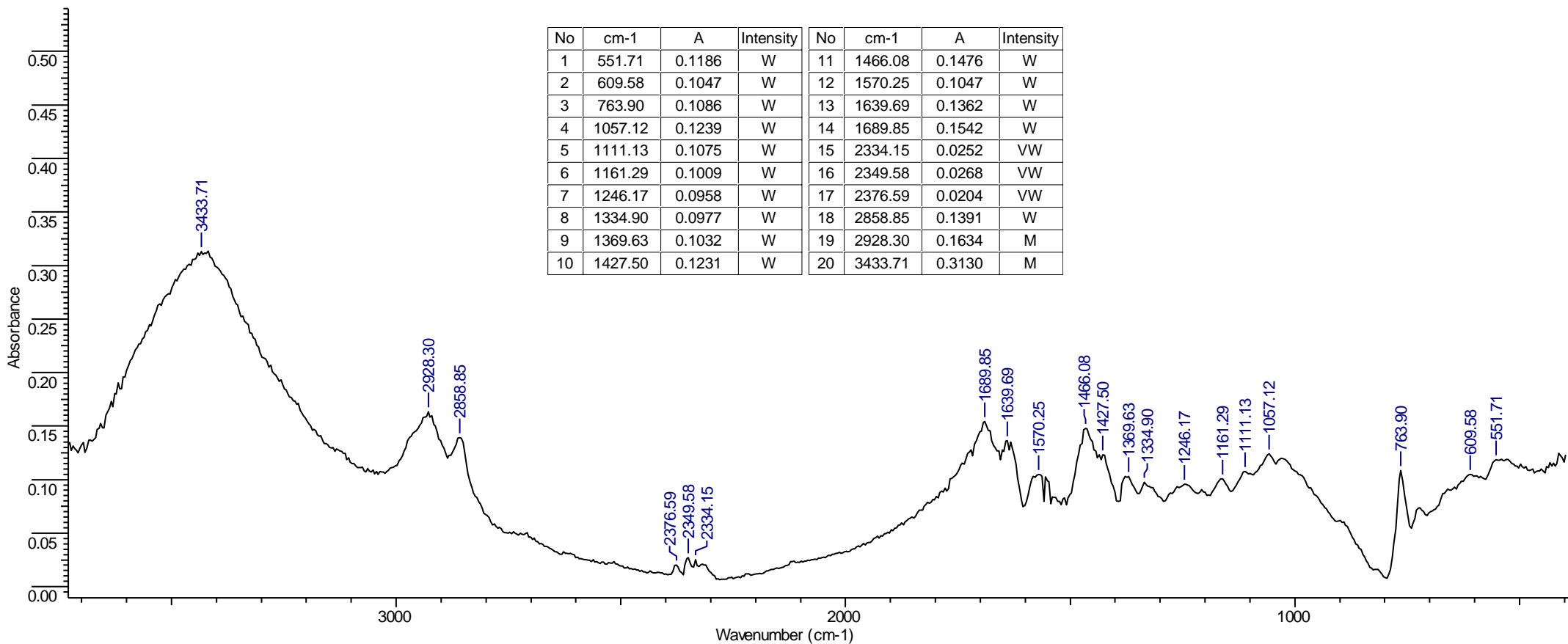


Рисунок А.8 – ИК спектр целлюлозы модифицированной изоцианатом I. Варианты (2) и (4)

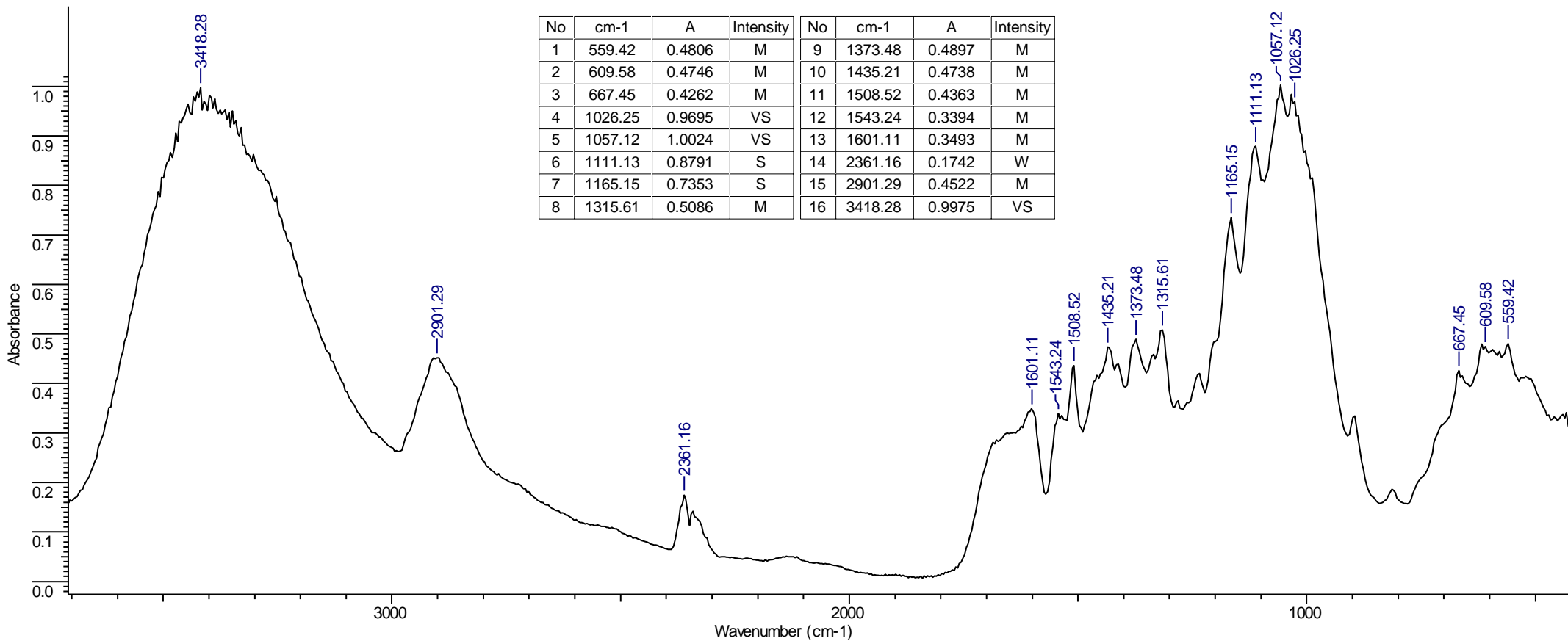


Рисунок А.9 – ИК спектр целлюлозы модифицированной изоцианатом II. Варианты (3) и (5)

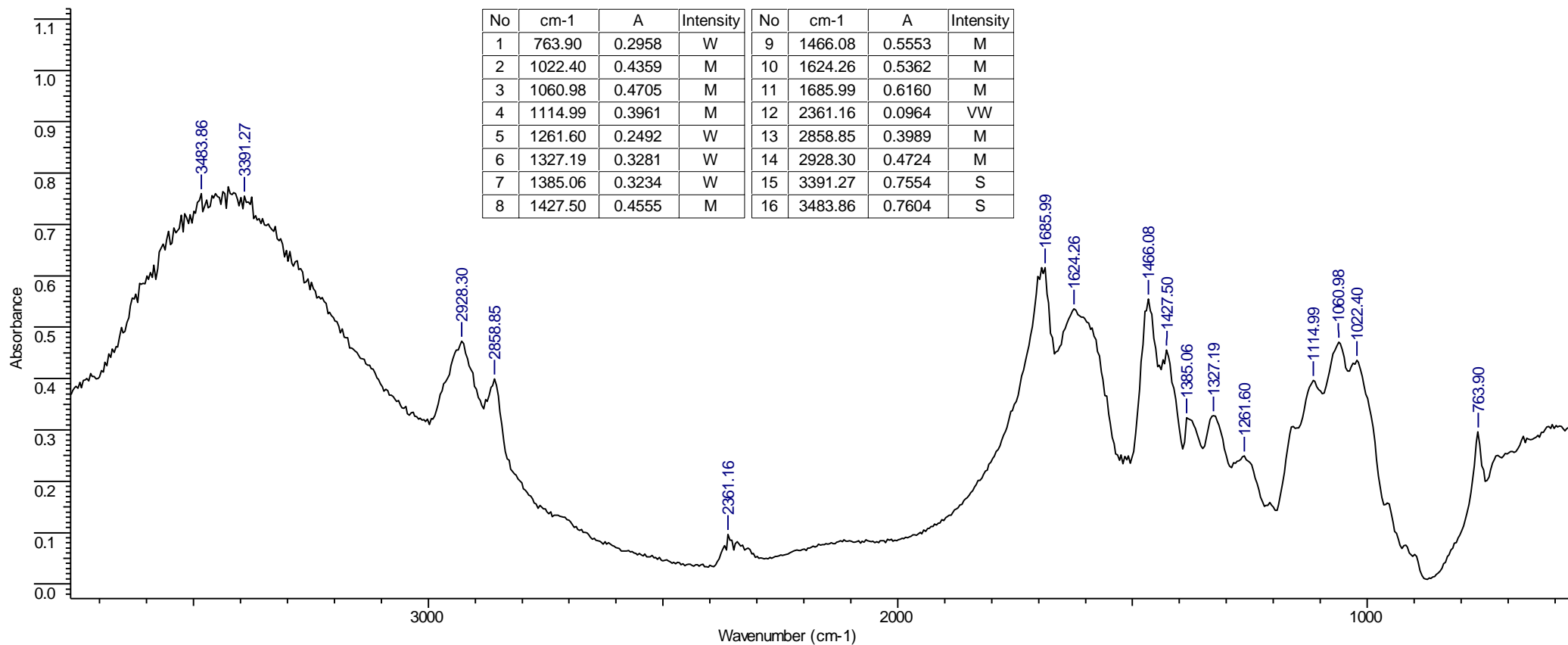


Рисунок А.10 – ИК спектр целлюлозы модифицированной эпоксидной смолой и ПЭПА. Вариант (6)

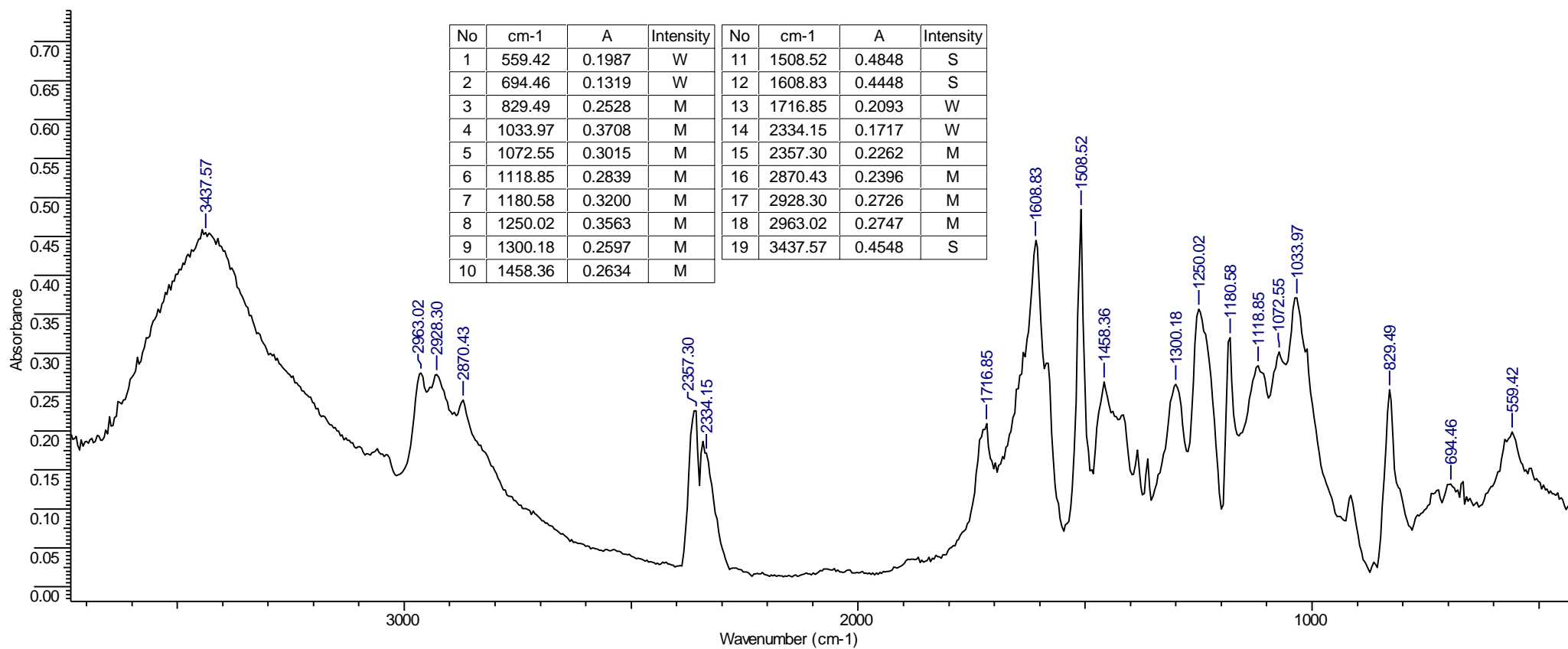


Рисунок А.11 – ИК спектр смеси, состоящей из КМЦ и бумажной целлюлозы, модифицированной эпоксидной смолой и ПЭПА. Вариант (8)

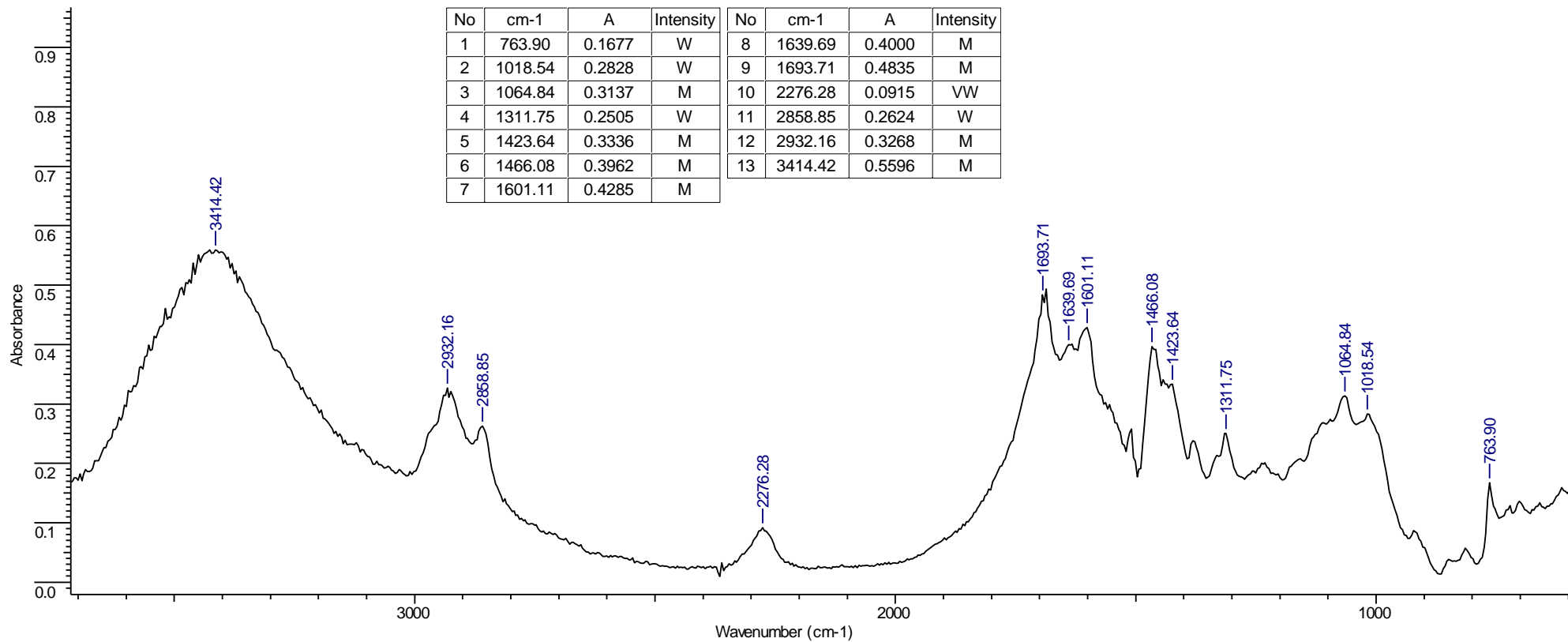


Рисунок А.12 – ИК спектр смеси, состоящей из КМЦ и бумажной целлюлозы, модифицированной изоцианатом и ПЭПА. Вариант (9)

Таблица А.1 – Концентрация ионов Ni^{2+} в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 12) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,19	0,25	0,33	0,20	0,25	0,24	0,58	0,45	0,42	0,44	0,535	0,52
2 мин	0,38	0,43	0,52	0,39	0,65	0,43	0,96	0,77	0,74	0,76	0,615	0,90
4 мин	0,67	0,64	0,66	0,51	1,04	0,56	1,56	1,40	1,52	1,54	1,235	1,49
6 мин	0,81	0,84	0,92	0,67	1,41	0,72	2,16	1,92	2,07	2,09	1,885	1,99
8 мин	0,95	1,08	1,26	0,77	1,69	0,83	2,46	2,31	2,62	2,64	2,335	2,38
10 мин	0,98	1,14	1,36	0,91	1,83	0,97	2,76	2,60	2,97	2,99	2,785	2,81
12 мин	1,01	1,29	1,65	0,98	2,04	1,05	3,06	2,83	3,17	3,19	3,18	3,16
14 мин	1,02	1,33	1,71	1,01	2,10	1,07	3,36	3,06	3,37	3,39	3,38	3,40
16 мин	1,03	1,36	1,77	1,01	2,13	1,08	3,56	3,24	3,57	3,59	3,385	3,53
18 мин	1,03	1,38	1,79	1,02	2,14	1,09	3,76	3,37	3,67	3,69	3,385	3,69
20 мин	1,03	1,39	1,81	1,02	2,15	1,09	3,76	3,38	3,67	3,69	3,385	3,69
25 мин	1,03	1,39	1,82	1,02	2,16	1,11	3,76	3,38	3,67	3,69	3,385	3,69
30 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	2,16	1,11	3,76	3,38	3,67	3,69	3,385	3,69
45 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	2,16	1,11	3,76	3,38	3,67	3,69	3,385	3,69
60 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	2,16	1,1	3,76	3,38	3,67	3,69	3,385	3,69

Таблица А.2 – Концентрация ионов Cu^{2+} в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 12) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,13	0,18	0,26	0,14	0,31	0,18	0,62	0,48	0,45	0,55	0,55	0,58
2 мин	0,32	0,39	0,45	0,33	0,71	0,375	1,01	0,80	0,77	0,73	0,63	0,88
4 мин	0,61	0,49	0,59	0,45	1,1	0,5	1,60	1,43	1,55	1,49	1,25	1,42
6 мин	0,75	0,71	0,85	0,61	1,46	0,665	2,21	1,95	2,11	2,01	1,97	1,99
8 мин	0,89	0,86	1,19	0,71	1,75	0,77	2,53	2,34	2,65	2,58	2,35	2,43
10 мин	0,92	0,97	1,29	0,85	1,89	0,915	2,86	2,63	3,01	2,91	2,81	2,81
12 мин	0,95	1,15	1,58	0,92	2,1	0,99	3,11	2,86	3,26	3,25	3,25	3,26
14 мин	0,96	1,2	1,64	0,94	2,16	1,015	3,44	3,09	3,44	3,41	3,41	3,40
16 мин	0,97	1,22	1,7	0,94	2,19	1,02	3,68	3,27	3,66	3,49	3,45	3,53
18 мин	0,97	1,23	1,72	0,95	2,2	1,03	3,81	3,40	3,71	3,50	3,48	3,67
20 мин	0,97	1,24	1,74	0,95	2,21	1,03	3,85	3,41	3,79	3,50	3,48	3,67
25 мин	0,97	1,25	1,75	0,96	2,22	1,04	3,85	3,41	3,79	3,50	3,48	3,67
30 мин	0,97	1,25	1,76	0,96	2,22	1,04	3,85	3,41	3,79	3,51	3,48	3,67
45 мин	0,97	1,25	1,76	0,96	2,22	1,04	3,85	3,41	3,79	3,51	3,48	3,67
60 мин	0,97	1,25	1,76	0,96	2,22	1,04	3,85	3,41	3,79	3,51	3,48	3,67

Таблица А.3 – Концентрация ионов Fe^{3+} в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 12) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,21	0,28	0,41	0,27	0,34	0,34	0,63	0,50	0,49	0,50	0,52	0,58
2 мин	0,4	0,46	0,59	0,46	0,74	0,53	1,01	0,82	0,81	0,82	0,60	0,85
4 мин	0,69	0,67	0,73	0,58	1,13	0,66	1,61	1,45	1,59	1,60	1,24	1,43
6 мин	0,83	0,87	0,99	0,77	1,49	0,8	2,23	1,9	2,14	2,15	1,89	1,86
8 мин	0,97	1,10	1,33	0,87	1,79	0,93	2,53	2,37	2,70	2,71	2,34	2,41
10 мин	1,01	1,17	1,43	1,01	1,93	1,075	2,83	2,66	3,05	3,06	2,81	2,81
12 мин	1,03	1,32	1,72	1,08	2,14	1,16	3,16	2,8	3,26	3,28	3,20	3,06
14 мин	1,04	1,36	1,78	1,10	2,20	1,18	3,46	3,12	3,46	3,48	3,39	3,40
16 мин	1,05	1,39	1,84	1,11	2,23	1,19	3,66	3,30	3,66	3,68	3,40	3,53
18 мин	1,05	1,41	1,86	1,11	2,24	1,20	3,80	3,41	3,76	3,78	3,41	3,62
20 мин	1,05	1,42	1,88	1,11	2,25	1,20	3,85	3,44	3,76	3,78	3,41	3,62
25 мин	1,05	1,42	1,89	1,12	2,26	1,21	3,86	3,44	3,76	3,78	3,41	3,62
30 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	2,26	1,21	3,86	3,44	3,76	3,78	3,41	3,62
45 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	2,26	1,21	3,86	3,44	3,76	3,78	3,41	3,62
60 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	2,26	1,21	3,86	3,44	3,76	3,78	3,41	3,62