

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Российский государственный университет  
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»  
Институт химических технологий и промышленной экологии  
Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и  
безопасности

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА**

на тему: Исследование структуры волокнисто-пористых сорбентов на  
основе биополимеров и их применение для очистки жидкостных  
сред

Направление подготовки: 20.03.01 Техносферная безопасность  
Профиль: Инжиниринг техносферы и экологическая экспертиза

Выполнила  
Студентка группы ХТБ-117 4 курса очной формы обучения

\_\_\_\_\_ Иванова Е.И.  
*подпись* *Фамилия, инициалы*

\_\_\_\_\_ к.т.н., доцент Моисеева Л. В.  
*подпись*

Консультант (при необходимости) \_\_\_\_\_ степень, звание, Фамилия И. О.  
*подпись*

«Допущена к защите»

Заведующим кафедрой ЭТПЭБ \_\_\_\_\_ к.т.н., доц. Седяров О.И.  
*подпись*

Москва 2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский государственный университет  
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»  
Институт химических технологий и промышленной экологии  
Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии  
и безопасности

Утверждено  
на заседании кафедры  
«10» ноября 2020 г.

Зав. кафедрой: \_\_\_\_\_ к.т.н., доц. Седяров О.И.

### ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу

Студентке Ивановой Екатерине Игоревне группы ХТБ-117  
Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.

Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование структуры волокнисто-пористых сорбентов на основе биополимеров и их применение для очистки жидкостных сред».

Глава 1. Обзор научно-технической информации.

Подробно рассмотреть классификацию сорбентов, в частности волокнисто-пористых. Рассмотреть механические свойства пористых сорбционных материалов и их устойчивость к деформации. Проанализировать современные разработки в области создания и применения волокнистых биополимерных материалов.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

Описать биополимерный волокнисто-пористый сорбент, дать характеристики его параметров и возможностей. Проанализировать используемые методики измерения показателей и характеристик волокнисто-пористого материала.

Глава 3. Исследование упругопластических и электрохимических свойств «Криодерма».

Провести эксперименты с целью изучения релаксационных свойств «Криодерма». Исследовать ионную проницаемость материала. Предложить рекомендации по использованию материала в качестве сорбента.

Заключение: выводы по основным разделам ВКР.

Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.

Исполнитель: Иванова Екатерина Игоревна

**Отзыв руководителя (научного руководителя)  
на выпускную квалификационную работу**

---

*бакалавра*

Студентки  
РГУ им.А.Н.Косыгина

Ивановой Екатерины Игоревны

---

*фамилия, имя, отчество в родительном падеже*

Направление подготовки

20.03.01 Техносферная безопасность

---

*наименование направления подготовки*

---

Профиль:

Инжиниринг техносферы и экологическая экспертиза

---

*наименование профиля*

---

Группа

ХТБ-117

Форма обучения

очная

---

*очная, очно-заочная*

Тема ВКР

Исследование структуры волокнисто-пористых сорбентов на  
основе биополимеров и их применение для очистки  
жидкостных сред

---

*название темы ВКР*

---

утвержденная приказом ректора РГУ им. А. Н. Косыгина  
от «30» октября 2020г. № 298-01/Иа

Руководитель (научный руководитель):

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПРЕДСТАВЛЕННОЙ РАБОТЕ

Учитывая практическую ценность, объем и актуальность проделанной работы, а также указанные выше личные качества \_\_\_\_\_ считаю, что представленная выпускная квалификационная работа заслуживает \_\_\_\_\_ оценки, а ее автор – присвоения квалификации бакалавра.

Руководитель (научный руководитель): \_\_\_\_\_

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

<b>АННОТАЦИЯ</b> <b>выпускной квалификационной работы бакалавра</b>
Регистрационный номер:
Тип ВКР: выпускная квалификационная работа
Выходные данные: Москва, ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019, Кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности
Направление подготовки: 20.03.01 "Техносферная безопасность".
Дата защиты: 16.06.2021
Исполнитель: Иванова Екатерина Игоревна
Группа: ХТБ-117
Руководитель: к.т.н., доцент Моисеева Л. В.
Тема: Исследование структуры волокнисто-пористых сорбентов на основе биополимеров и их применение для очистки жидкостных сред
Целью данной работы является исследование структуры и свойств нового волокнисто-пористого материала, полученного на основе восполняемого коллагенсодержащего сырья (отходов кожевенного производства) с целью использования его в качестве сорбента.  Проведен обзор и анализ информации о новейших волокнисто-пористых сорбентах, получены новые данные о сорбционных и фильтрующих свойствах волокнисто-пористых материалов, полученных на основе биополимеров. Разработаны рекомендации по применению новых волокнисто-пористых сорбентов.

<b>SUMMARY</b> of the graduation qualification work
Registration number:
Type: graduation qualification work
Date-line: Moscow, 2019, the Kosygin State University of Russia, Department of energy and resource effective technologies, industrial ecology and safety
Subject: 20.03.01 Technosphere Safety
Date of presentation: 16.06.2021
Student: Ivanova E. I.
Group: KhTB-117
Supervisor: candidate of technical sciences, associate professor L.V. Moiseeva
Graduation qualification work: Investigation of the structure of a fibrous-porous sorbents based on biopolymers and their application for purification of liquid media.
The purpose of this work is to study the structure and properties of a new fibrous-porous material obtained on the basis of replenished collagen-containing raw materials (leather waste) with the aim of using it as a sorbent. A review and analysis of information on the latest fibrous-porous sorbents has been carried out, new data on the sorption and filtering properties of fibrous-porous materials obtained on the basis of biopolymers have been obtained. Recommendations for the use of new fibrous-porous sorbents have been developed.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	8
Глава 1. Характеристика волокнисто-пористых биополимерных сорбентов.....	10
1.1. Структура и свойства волокнистых сорбентов.....	10
1.2. Механические свойства пористых сорбционных материалов и их устойчивость к деформации.....	16
1.3. Современные разработки в области создания и применения волокнистых биополимерных сорбентов .....	21
Глава 2. Объекты и методы исследования .....	30
2.1. Общая характеристика волокнисто-пористого материала «Криодерм» .....	30
2.2. Методы исследования.....	33
3. Глава 3. Исследование проникающей способности и релаксационных свойств «Криодерма».....	38
3.1. Исследование проникающей способности «Криодерма».....	38
3.2. Исследование релаксационных свойств «Криодерма» .....	41
4. Выводы .....	50
5. Список использованных источников .....	51

## ВВЕДЕНИЕ

Вопрос охраны и защиты окружающей среды стоит сейчас достаточно остро, он включает рациональное использование природных ресурсов, предотвращение попадания загрязняющих веществ в окружающую среду. Для решения данной проблемы существует множество различных методов и технологий. Для очистки жидкостных сред сорбцию можно выделить как одну из наиболее перспективных. На сегодняшний день предложен широкий ассортимент сорбентов различной природы с широким спектром свойств, развитие техносферы порождает все новые задачи перед экозащитными технологиями, связанные с рациональным использованием природных ресурсов, экологизацией производств.

Сорбенты и сорбционные процессы занимают очень важное место в различных технологиях, выполняя функции разделения и очистки рабочих сред и сточных вод, сильно различающихся по природе загрязнителей и степени загрязнения. Расширению ассортимента сорбирующих и фильтрующих материалов, созданных на базе восполняемого сырья (биополимеров) уделяется большое внимание, особое место занимают материалы с селективной сорбционной способностью.

Неисчерпаемой сырьевой базой для создания новых сорбентов являются природные биополимеры и среди них волокнистый белок кожного покрова животных коллаген. Этот нерастворимый белок обладает многоуровневой структурной организацией, широким набором функциональных групп и межмолекулярных связей, обеспечивающих уникальные свойства кожи.

Для оценки современных разработок в области создания и применения волокнисто-пористых биополимерных материалов в данной работе был произведен сбор и анализ новейшей информации о применении волокнисто-пористых материалов в качестве сорбентов и фильтров для очистки жидких сред.

Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств нового волокнисто-пористого материала, полученного на основе восполняемого



коллагенсодержащего сырья (отходов кожевенного производства) с целью использования его в качестве сорбента.

В соответствие с этой целью были поставлены следующие задачи:

- получение новых данных о волокнистой пористой структуре материала и его механических свойств;
- характеристика физико-химических свойств поверхности, формирующей пористую систему;
- определение целесообразности использования нового материала «Криодерм» для очистки жидкостных сред.

# ГЛАВА 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

## 1.1. Структура и свойства волокнистых сорбентов

Адсорбцией называется самопроизвольно протекающий диффузионный процесс взаимодействия двух фаз – твердого тела – адсорбента и газа, пара, растворенного вещества – адсорбтива, происходящий поглощением газа, пара или растворённого вещества поверхностью твёрдого тела [1].

Достоинство метода - высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ. Адсорбция растворенных веществ - результат перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность твердого адсорбента под действием силового поля поверхности. В последние годы большой практический интерес вызвали волокнистые углеродные иониты. Эти материалы относятся к новому типу сорбентов, обладающих специфическими свойствами. Волокнистые углеродные иониты обладают более высокой термической, химической и радиационной стойкостью (по сравнению с синтетическими ионообменными смолами) и могут применяться в тех случаях, когда затруднено использование сорбентов в гранулах или зернах. Обменная емкость угольных волокнистых ионитов снижается, а прочность увеличивается при возрастании температуры, при которой получено исходное углеродное волокно.

Соответствующая обработка высокотемпературных углеродных волокнистых материалов позволила получить полифункциональные иониты, которые могут найти применение в процессах очистки выбросов и при фильтровании агрессивных сред. [2].

Волокнистые полимерные сорбенты – одни из наиболее перспективных современных материалов технического назначения. Их характеризуют высокие эластичность, механическая прочность и сорбционная ёмкость. Многообразие физико-механических и адсорбционных свойств волокнистых сорбентов

обусловило широкое применение данных материалов в различных отраслях промышленности.

Волокнистые материалы представляют собой систему хаотично уложенных, свободно распределенных в пространстве нитей. Последние, как правило, имеют пространственно неориентированную структуру, позволяющую загрязнениям контактировать с большой поверхностью в единицу времени [3].

Формирование сорбента в виде волокон позволяет создавать нити, ленты, ткани и нетканые материалы, что открывает широкие возможности аппаратного оформления процессов очистки воды и воздуха, а также обеспечивает создание более рациональных средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) и кожи (СИЗК) от химических соединений обладающих высокой токсичностью.

Волокнистые сорбенты получают путем модификации полимерных материалов – это один из наиболее простых и эффективных путей регулирования их свойств. Методы модификации полимерных волокон можно разделить на три группы:

- физическая модификация, заключающаяся в активации волокнистого материала, что позволяет существенно повысить сорбционные характеристики волокна;

- химическая модификация, меняющая химическое строение волокнообразующего полимера, для получения волокон с селективными сорбционными свойствами;

- композитная модификация (или метод смешения), когда к основному волокнообразующему полимеру (его расплаву или раствору) на стадии формования, либо после него, добавляются те или иные мелкодисперсные компоненты – носители новых свойств [4].

Всего стоит выделить пять основных групп волокнистых сорбционно-активных полимерных материалов, которые отличаются типом исходного сырья и методом его модификации:

1. Активированные углеродные волокнистые материалы

2. Ионообменные волокнистые материалы
3. Импрегнированные волокнистые сорбенты
4. Наполненные волокнистые материалы
5. Многослойные волокнистые сорбенты

**Углеродные волокна (УВ)** представляют собой химически очень чистое вещество. Они на 99 % состоят из одного элемента – углерода и до предела насыщены ароматическими кольцами.

Получают УВ термической обработкой химических или природных органических волокон (прекурсоров), таких как целлюлозные, полиакрилонитрильные, пековые. Для придания УВ особых сорбционных свойств проводится модификация либо физическими методами, например, дополнительная термообработка сорбентов, либо за счет химической (электрохимической) обработки, например, окисление азотной кислотой или импрегнирование химически активными веществами.

Химическое модифицирование преимущественно основано на окислении поверхности различными окислителями. Это способствует появлению новых функциональных групп, обеспечивающих ионообменные свойства углеродных адсорбентов [5]. Метод импрегнирования углеволокнистых материалов различными органическими реагентами – более удобный и простой способ получения новых адсорбентов, поскольку спектр применяемых веществ с различными функционально-аналитическими группами в качестве модификаторов достаточно широк, а высокая пористость и проницаемость волокнистых углеродных материалов как исходной матрицы обеспечивает хорошее закрепление модификаторов на ее поверхности [6].

Активированные углеродные волокна (АУВ) – это новый класс сорбентов, характеризующийся высокой пористостью и схожий по свойствам с активированными углями. Однако, АУВ не являются просто «волокнистыми активированными углями», они обладают свойствами, которых нет у традиционных гранулированных и порошкообразных активированных углей. АУВ обладают гораздо более высокой динамикой сорбции по сравнению с

активированными углями, а также высокими физико-механическими характеристиками.

В работе авторы [7] исследуют способность модифицированных углеродных волокон к извлечению тяжёлых металлов и органических соединений из жидкостных сред и делают вывод, что на адсорбцию существенно влияет строение органических молекул адсорбатов, взаимное расположение функциональных групп, способных к физическому взаимодействию с адсорбционными центрами адсорбента. Установлено, что активированное углеродное волокно обладает высокой адсорбционной активностью.

Основные области применения АУВ – это системы воздухоочистки, поглотители запаха, СИЗОД и СИЗК, тонкая очистка газов и жидкостей, фильтры для питьевой воды, химическая промышленность, медицина и т.д.

К недостаткам АУВ следует отнести достаточно сложный и энергоёмкий технологический процесс их получения и, как следствие, высокую стоимость по сравнению с активированными углями и другими волокнистыми сорбентами.

**Ионообменные волокна** обладают высокоразвитой поверхностью и лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с зернистыми ионитами (высокая скорость обмена, большая доступность ионогенных групп для обмениваемых ионов, в том числе крупных органических ионов).

Для получения волокнистых ионитов применяются две группы методов:

- химическая модификация готовых волокон путем полимераналогичных превращений и привитой сополимеризации (или сополиконденсации);
- формование волокон из смесей неволоконобразующих полимеров с ионогенными группами и волоконобразующих полимеров без функциональных групп.

По своей химической природе ионообменные волокна разделяются на катиониты (способные к обмену катионов), аниониты (способные к обмену

анионов), амфолиты (содержащие одновременно кислотные и основные группы).

**Импрегнированные волокнистые сорбенты** получают путем импрегнирования волокнистого материала различными солями и катализаторами с целью придания волокнистым полимерным материалам селективных сорбционных свойств, либо для повышения сорбционной активности и защитного действия волокнистых сорбентов.

Для получения импрегнированных волокнистых сорбентов, обеспечивающих защиту от различных классов аварийно-химически опасных веществ (АХОВ), используют соответствующие соединения. Импрегнирование, как правило, проводится методом пропитки волокнистого материала (основы) с дальнейшим упариванием раствора. В качестве волокнистой основы используются тканые и нетканые материалы из химических или природных органических волокон (хлопчатобумажная ткань, полиакрилонитрил, полиэфир, полипропилен), а также волокнистые сорбенты (АУВ и ионообменные волокна)

**Наполненные волокнистые материалы** представляют собой композицию из двух полимеров: нетканый материал из тонких пористых волокон полиакрилонитрила, внутри которых прочно удерживается тонкодисперсный наполнитель [8].

Используется несколько способов композитной модификации, использующихся для придания волокнистым полимерным материалам сорбционных свойств:

1. Наполнитель вводится в уже сформованный волокнистый холст;
2. Введение наполнителя непосредственно во время формования;
3. Введение наполнителя в раствор полимера на стадии подготовки к формованию волокнистого материала.

Помимо рассмотренных выше групп волокнистых сорбционно-активных полимерных материалов широкое распространение получили многослойные (композиционные) волокнистые сорбенты, состоящие из двух и более слоев различной текстильной формы. В качестве слоев могут использоваться, как

физически и химически модифицированные волокнистые материалы (АУВ или ионообменные волокна), так и композиционные, то есть материалы, полученные из двух или более компонентов и состоящие из двух или более фаз (один компонент (матрица) которых образует непрерывную фазу, в то время как другой является наполнителем), модифицированные наполненные волокнистые материалы.

Целью выпуска таких материалов является очистка воздуха и воды от сложной композиции из токсических компонентов кислот, основной и органической природы. По требованию потребителей может быть сформирована любая комбинация материалов в зависимости от состава загрязняющих веществ.

В работе [9] авторы анализируют зависимость свойств полученного сорбента от характеристик исходного волокна, условий активирования, а также нахождения закономерностей протекания процессов активирования. Для своего эксперимента они подготовили образцы волокон на основе гидроцеллюлозы, которые подвергали термической обработке. Исходя из результатов, полученных авторами данной статьи, можно сделать вывод, что на качество полученного углеволокнистого сорбента влияет как режим активирования, так и состояние исходного сырья. Изменяя температуру термической обработки угольного волокна и температуру активирования, можно получать сорбенты с заранее заданным распределением пор по размеру и регулировать сорбционные свойства синтезируемых адсорбентов.

Большие перспективы использования углеродных волокнистых материалов открываются в случае придания им дополнительных хемосорбционных и каталитических свойств. Углеродные волокнистые материалы обладают механической прочностью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, радиационной стойкостью и стойкостью к тепловым ударам, регулируемой электрической проводимостью, развитой пористой структурой. Благодаря указанным свойствам эти материалы могут служить универсальной

матрицей, удовлетворяющей требованиям к получению на ее основе сорбционных материалов.

При создании нового сорбционного материала необходимо учитывать его устойчивость в водных средах (химическую, механическую, возможно, радиохимическую), простоту получения сорбента и стоимость используемых для синтеза материалов. Сорбенты должны обеспечивать высокую скорость извлечения веществ и обладать селективными свойствами [10].

Таким образом, можно сказать, что разработка и исследование волокнистых сорбентов очень актуальна. Можно отметить, что особенностью волокнистых материалов является разнообразная и ветвистая структура пор, что значительно увеличивает площадь взаимодействия материала и жидкости, что напрямую влияет на сорбционную ёмкость материала.

## 1.2. Механические свойства пористых сорбционных материалов и их устойчивость к деформации

Характерной особенностью композиционных материалов является отличный от активных углей тип пористой структуры. Если бипористая структура традиционных углей содержит микро- и макропоры, то углеродные композиты являются мезопористыми материалами. Объем мезопор достигает 0.2-0.8 см<sup>3</sup>/г. Подбором исходного сырья и условий получения можно регулировать положение максимума распределения мезопор в диапазоне 10-100 нм.

Важнейшим достоинством композиционных материалов является высокая механическая прочность при раздавливании и истирании, которая значительно превышает уровень прочности известных углеродных пористых материалов, производимых традиционными методами. Уровень механической прочности определяется в первую очередь величиной удельной поверхности и суммарного объёма пор [11].



Поры в упругой среде являются концентраторами напряжений. При деформации пористого тела поры являются серьёзным препятствием для движения дислокаций. В случае больших пластических деформаций поры изменяют свой объем.

Изменения при деформациях в волокнах, где отсутствует грубая структура, происходят в молекулярной структуре, т.е. нарушаются связи, изменяется конформация цепей, и они сдвигаются относительно друг друга. В кожаной ткани при деформациях, кроме того, изменяется ориентация волокон.

Предел прочности  $\sigma_b$  при растяжении тел с пористой структурой может быть определён по формуле Е. Рышкевича:

$$\sigma_b = \sigma_0 * \exp^{-b\Pi}$$

где  $\sigma_0$  – предел прочности беспористого материала,  $\Pi$ - пористость,  $b$  – константа.

Пористые полимерные сорбенты (ППС) представляют собой широко распространённый класс сорбентов и применяются для очистки промышленных выбросов от токсичных веществ, концентрирования микропримесей из атмосферы и воды.

В любой пористой системе промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В расширения ведут несколько проходов (горло поры) из соседних подобных объемов [12].

В процессе ударного воздействия все необратимые изменения, происходящие в материале, должна отражать модель поведения материала. Механизм деформирования пористого материала можно представить следующим образом. При импульсном воздействии в материале распространяется ударная волна, по мере распространения которой пористый материал сжимается. Сначала ломаются перегородки пустых ячеек материала, затем происходит его уплотнение. При достижении плотности материала

костяка происходит закрытие пустот, затем начинается сжатие материала костяка, из которого изготовлен пористый материал.

Как показывает эксперимент [13], на начальной стадии деформирования требуется сравнительно небольшое давление (порядка десятков килобар), при котором материал полностью уплотняется. Практически же важный диапазон давления составляет десятки, сотни килобар, поэтому нельзя считать, что полное уплотнение пористых материалов происходит при давлении, близком к нулю. Под полным уплотнением пористого материала подразумевается такое его сжатие, при котором текущая плотность достигает значения, равного плотности материала костяка. При этом считается, что поры материала сообщаются между собой, находящийся в порах воздух выходит наружу при сжатии перегородок. Предполагается, что после достижения полного уплотнения пористого материала начинается сжатие материала костяка. Исходный пористый материал, сжатый до сплошного, имеет начальную плотность, равную начальной плотности материала костяка.

В исследовании [14] авторами была разработана численная модель деформации случайной нелинейной пористой среды с заданным законом распределения флуктуаций неоднородной структуры и представлены диаграммы схлопывания пор в зависимости от их величины. Построены средние диаграммы сжатия растяжения в зависимости от статистических характеристик – доли пор  $N_0$  и дисперсии неоднородности локальной плотности  $\Delta$ . Установлено, что увеличение объемной доли пор  $N_0$  в интервале от 0,51 до 0,87 ( $\Delta = \text{const}$ ) и дисперсии  $\Delta$  от 0,001 до 0,01 ( $N_0 = \text{const}$ ) ведет к снижению текущей зависимости напряжение – деформация, причем более плотные структуры менее чувствительны к мере локальной неоднородности.

При механических (силовых) воздействиях на волокнисто-пористые структуры происходит их деформация, то есть ее волокнистая многоуровневая структура переходит из состояния равновесия в «возбужденное» состояние. Процесс самопроизвольного возвращения макросистемы в равновесное или термодинамически устойчивое состояние называется релаксационным.

Метод оценки состояния ВПМ, основанный на релаксационной спектрометрии, является самым информативным, так как дает наиболее ясную интерпретацию связи между структурной подвижностью и релаксационными процессами в материалах. На установке «RELEX» можно получить шесть основных показателей упругих, вязких и пластических свойств, а также спектр времен релаксации кожи [15-16].

Перемещение индентора после мгновенного снятия нагрузки (рис. 1) преобразуется в электрический сигнал, который передается в компьютер через аналого-цифровой преобразователь в реальном времени.

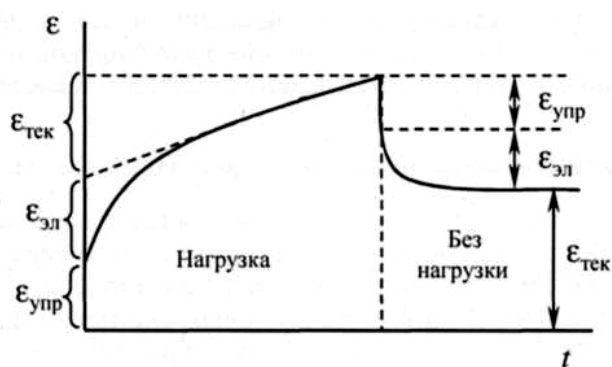


Рисунок 1. Изменение во времени деформации объединенной модели

После чего полученный массив данных обрабатывается по специальной программе, рассчитывающей основные вязкоупругие характеристики материала. Весь процесс получения требуемого набора показателей занимает 2–3 минуты. Компьютерная программа фиксирует  $\epsilon_{упр}$  – начальное положение индентора с учетом провисания образца,  $\epsilon_{эл}$  – максимальный ход под нагрузкой,  $\epsilon_{тек}$  – установившееся положение после разгрузки и рассчитывает соответствующие относительные деформации и среднее напряжение в образце.

Последняя модернизированная версия установки «RELAX» базируется на современной вычислительной технике, рассчитана на работу в среде Windows-95 и выше, предоставляет пользователю значительно больше возможностей и удобств в работе. Разработана принципиально новая механическая часть

установки, легкая и компактная, с габаритами 210x290x90 мм и массой 2,5 кг. Установка просто подключается стандартным разъемом непосредственно к СОМ-порту любого компьютер.

Программное обеспечение в стандартной для Windows-95 оболочке с меню, окнами и кнопками просто в использовании и имеет большую производительность. Одну характеристику материала можно снять за 30 с, включая выдержку под нагрузкой 20 с. Учитывая, что при каждом измерении регистрируется 21 показатель, массив полученных данных будет включать 315 чисел. Для оперативной компьютерной обработки этих массивов данных разработана специальная процедура и соответствующее программное обеспечение [15].

Программное обеспечение включает программы: "RelaxData" - для получения файла данных отдельного испытания; "Relax2001" - для обработки файла и получения результатов; "ARW-15"- для статистической обработки нескольких испытаний одного образца с автоматическим составлением протокола, сводной таблицы показателей и спектра.

Определяются также точность аппроксимации и ошибка опыта по каждому показателю.

В результате измерений компьютерная программа формирует матрицу чисел, каждая строка которой - результаты одного измерения, а столбец – фиксируемый показатель. Кроме того, результаты испытания образца оперативно выводятся на экран и распечатку в виде графиков деформации, спектра и двух колонок данных. Данные показывают условия испытаний, параметры модели деформации образца и приведенные ниже показатели упруго-вязко-пластических свойств образца и характеристик спектра.

E1 - мгновенный модуль упругости, характеризует упругие свойства наиболее мелких структурных элементов образца, проявляется при быстром нагружении и восстановлении деформации.

E2 - модуль высокоэластичности, характеризует упругие свойства крупных структурных элементов, сетки пучков волокон.

$E_3$  - равновесный модуль упругости - суммарная характеристика упругих свойств всех элементов структуры, проявляющаяся при достаточно большом времени наблюдения.  $E_3 = 1 / (\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2})$

$\eta_1$  - коэффициент вязкости быстрого процесса восстановления деформации, характеризует внутреннее трение мелких структурных элементов.

$\eta_2$  - коэффициент вязкости медленного процесса восстановления деформации, характеризует внутреннее трение крупных структурных элементов, сетки пучков волокон.

$\eta_3$  - коэффициент пластической вязкости, характеризует внутреннее трение при пластической необратимой деформации образца.

ST1 - положение по оси времен релаксации первого максимума спектра, близко к первой постоянной времени T1.

ST2 - положение по оси времен релаксации второго максимума спектра, близко к второй постоянной времени T2.

dM - отношение максимумов спектра, второго к первому, характеризует вклад быстрого и медленного процессов упругого восстановления деформации.

Спектр времен релаксации также строится с помощью пакета Mathcad по статистически обработанным показателям, удобен для сравнения деформационных свойств двух или более образцов, при этом наглядность такого сравнения существенно зависит от формы представления спектра [16].

Для сорбентов показатели деформации могут дать ответ о том, как могут использоваться данные вещества.

### 1.3. Современные разработки в области создания и применения волокнистых биополимерных сорбентов

Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных углеродсодержащих материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы [17].

В настоящее время главной сырьевой базой для промышленных методов получения пористых углеродных материалов являются: древесина и ее отходы, каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов, фруктовые косточки, технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т.д.

Биомасса сельскохозяйственных отходов (подсолнечной, рисовой, гречневой лузги и т.п.) представлена в основном полисахаридами с 5–6 углеродными атомами (целлюлоза – 30-40% и гемицеллюлозы – 10–27%) и полимерами с высокой степенью ароматизации (лигнин – 18–24%). Практически все эти материалы имеют относительно высокое содержание углерода, низкую зольность порядка 2-3,5% и характеризуются высоким выходом летучих соединений, то есть являются потенциальным сырьем для сорбентов. В целях получения сорбентов отходы подвергаются термомодифицированию. Оно заключается в их карбонизации в бескислородных условиях для удаления летучих соединений и развития первичной пористой структуры [18].

Однако современные требования для очистки сточных вод требуют разработки селективных сорбентов, пригодных для тонкой очистки сточных вод, для которых возможна не только физическая сорбция, но и хемосорбция, а это можно обеспечить с использованием полимерных материалов в составе которых есть различные функциональные группы.

Также в современном мире важным аспектом при разработке новых сорбционных материалов является рациональное использование ресурсов. То есть среди перспективных методов выделяются именно те, в которых сырьём для получения сорбента являются отходы производств или переработанное вторсырьё.

Интерес к проблеме взаимодействия воды с полимерами и полимерными материалами обусловлен рядом причин, одна из которых заключается в практической значимости информации о взаимодействии воды с ними, другая связана со специфическим или аномальным характером изменения

сорбционных параметров, возникающих за счёт возникновения водородных связей между молекулами воды и функциональными цепями полимера [19].

Для предотвращения комбинированного действия различных химических загрязнителей все больше будут востребованы универсальные материалы и изделия, выполняющие одновременно несколько защитных функций, в числе которых защита от аэрозолей и паров органических АХОВ ингаляционного действия, а также защита от аэрозолей и паров токсичных химикатов. Потребление подобных высокоэффективных материалов комбинированного действия будет постоянно возрастать, особенно с учетом прогнозов роста природных катаклизмов.

Именно по этой причине наиболее перспективно выглядят материалы группы многослойных (гибридных) волокнистых сорбентов, сформированные благодаря последовательной укладке различных слоев в единый волокнистый холст.

Анализ многолетних проведенных исследований и апробирование технологии биоремедиации позволил разработать способ и внедрить в производство новую технологию биорекультивации с применением состава композиционного многофункционального препарата «Меном», выполняющего роль одновременно сорбента, мелиоранта-аэранта, структуропочвообразователя и агрохимиката – медленно действующего азотного удобрения.

Имея развитую пористую структуру, многофункциональный препарат «Меном» легко внедряется в толщину нефтяного слоя и мгновенно начинает сорбировать нефть с загрязнённого участка, приобретая черный цвет. При этом тёмный цвет препарата, пропитанного нефтью, обеспечивает повышение поглотительной способности, так как повышается поглощение солнечной радиации, т.е. происходит нагревание препарата в процессе его эксплуатации.

Благодаря своей высокопористой, мезапористой структуре (количество открытых пор достигает 87 %) большой площадью активной поверхности внесенный препарат в почву позволяет обеспечить одновременно высокую сорбцию нефти (47-73 гнеф/гсорб) и адгезию клеток колонии

нефтеусваивающих аборигенных микроорганизмов из почвы с диффузией кислорода в почвенные агрегаты с одновременным гидротермостатированием баланса почв. При этом происходит разрыв поверхностных пор, насыщенных нефтью, что наращивает и стимулирует «взрывной» рост аборигенных бактерий, включая психротелерантные микробы, имеющих в почве, которые в дальнейшем разлагают нефть на углекислый газ и воду. Такое совмещение в одном объеме углеводородного субстрата и агентов его трансформации при наличии достаточного количества азотного удобрения, фосфора и других необходимых микроэлементов, способствующих формированию в загрязненном грунте центров активной деструкции и элементов гидропоники [20].

Таким образом, можно заключить, что развитая пористая структура сорбционных материалов обеспечивает большую площадь активной поверхности, что положительно сказывается на сорбционной ёмкости, а, следовательно, и эффективности сорбента.

В работе [21] авторами был получен темплатный полимерный гибридный магнитоактивный сорбент. Существует много методов синтеза углеродных материалов, но одним из наиболее перспективных является метод темплатного синтеза. Его сущность состоит в формировании прекурсора углеродного материала в присутствии темплата (матрицы) с последующим пиролизом, удалением темплата и образованием в результате этого развитой пористой структуры [22]. В ходе исследования данного материала было выявлено, что препарат является селективными, т.к. ориентирован на определенный ион металла. Наблюдается незначительная сорбция другого металла, это объясняется тем, что на поверхности композита есть функциональные группы, с которыми могут связываться незначительные количества неориентированных металлов. Сорбционная активность настроенных композитов в значительной степени определяется долей гуминовых кислот в их составе, т. к. гуминовые кислоты кроме кислородсодержащих функциональных групп, способных реагировать с



металлами, обладают значительной пористостью, поэтому от количества и размеров пор также зависит сорбционная активность по отношению к тому или иному металлу.

Известен сорбент, полученный при использовании продуктов растворения коллагена, формалина, сероводорода и соляной кислоты. [23] Интенсивные полосы поглощения в области 1300–1030 см дают возможность предполагать присутствие в нем таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, амидная. В области 1300–1030 см имеются полосы поглощения, которые можно отнести к деформационным колебаниям связи ОН, деформационным, валентным колебаниям связи СО в кислотах, а также валентным колебаниям связи СN в аминах и амидах, что характерно для соединений белкового состава.

Таким образом, полученный продукт по наличию функциональных групп схож с природными белковыми сорбентами (горчичный и льняной шроты, рисовые и кукурузные отруби).

Сорбционная ёмкость полученного сорбента равна 0,1600 г/г, что позволяет сделать вывод о целесообразности использования полученного продукта в качестве сорбента для извлечения ионов меди (II) из сточных гальванических вод. Одновременно решается проблема и утилизации бытовых кожевенных отходов, что снижает их экологическую опасность.

В работе [24] были исследованы сорбционные свойства пористого материала из сшитого коллагена при сорбции нефтепродукта и воды. Коллаген был выделен из предварительно очищенной шкуры крупного рогатого скота.

Эффективный сорбент, использующийся для удаления тонких нефтяных плёнок с поверхности воды, должен быстрее и в больших количествах сорбировать нефтепродукт, чем воду. Поэтому, сорбционные свойства полученного материала исследовали при сорбции трансмиссионного масла, взятого в качестве нефтепродукта, и дистиллированной воды [23].

В результате экспериментов выяснилось, что сорбционная ёмкость полученного материала для трансмиссионного масла равна  $15,1 \pm 0,5$  г/г, в то время как для воды -  $8,8 \pm 0,5$  г/г.

В работе [26] в качестве объекта исследования использовался обработанный коллаген, выделенный из бычьих хвостов на заводе «Белкозин» и очищенный в лаборатории. Коллаген подвергался лиофильной сушке (при высоком вакууме и при замораживании).

Свойства белков (адсорбция ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , способность адсорбировать различные вещества) зависят от баланса между амино- и карбоксильными группами белка. Изменение заряда белка в зависимости от состава водной фазы (рН, ионной силы раствора, содержания веществ, способных повлиять на заряд) определяет пространственную структуру белков — их конформационные превращения, способность к специфическим взаимодействиям и, в конечном счёте, их биологическую активность.

Коллаген относят к классу склеропротеинов. В настоящее время под названием склеропротеинов объединяют те белки, которые:

- обладают одновременно нерастворимостью или весьма ограниченной растворимостью в воде, водных растворах нейтральных солей, этаноле и смесях этанола с водой;

- обладают относительно высокой устойчивостью к химическим реагентам и действию ферментов;

- характеризуются фибриллярной структурой частиц;

- выполняют, главным образом, опорно-механические или механозащитные функции [27].

Видимые в оптическом микроскопе коллагеновые волокна состоят из различных в электронном микроскопе фибрилл — вытянутых в длину белковых молекул, названных тропоколлагеном. Тропоколлаген — основная структурная единица коллагена. Одной из отличительных черт данного белка является то, что треть всех его аминокислотных остатков составляет глицин, треть — пролин и 4-гидроксипролин, около 1 % — гидроксизин; некоторые

молекулярные формы коллагена содержат также 3-гидроксипролин, хотя и в весьма ограниченном количестве.

Целью исследования [28] является оценка сорбционной емкости в отношении металлов энтеросорбента «Хитозана», получаемого на основе природного биополимера хитозана.

При рассмотрении механизмов сорбции металлов хитозаном можно заключить, что центральная роль в процессе сорбции принадлежит атому азота первичной аминогруппы, который несет свободную электронную пару, способную к координации с металлами. Связь ионов металла с азотом усиливается взаимодействием с гидроксильными и другими функциональными группами с образованием хелатов. В процессе принимает участие и кислородный атом гидроксогруппы, вступающий во взаимодействие как свободный радикал.

Сорбция свободных  $n$ -валентных ионов металлов происходит на протонированном хитозане. Процесс сорбции происходит в два этапа: протонирование первичных аминогрупп хитозана с последующим замещением протонов на ионы металла, при этом выделяется соответствующее количество водородных ионов, формируется устойчивый пятичленный хелатный комплекс за счет свободных азотных атомов первичных аминогрупп и кислородных атомов гидроксогрупп, вступающих во взаимосвязь с ионами металлов. Хитозан за счет большого количества гидроксогрупп обладает значительной гидрофильностью и как следствие высокой селективностью и сорбционной емкостью. Сорбции также способствует высокий уровень активных первичных аминогрупп и гибкая структура полимерных цепей хитозана.

Наиболее распространенной моделью хелатного комплекса хитозана с металлами является модель, в состав которой входят две аминогруппы и ОН- или -О- группы D - гликозиламинного остатка. Из этой модели следует, что степень деацетилирования является важным фактором при сорбции металлов.

Высокая сорбционная избирательность хитозана и его производных по отношению к металлам делает их уникальными сорбентами, к тому же

отдельные химические модификации обладают специфической селективностью по отношению к индивидуальным металлам.

Поэтому хитозановые сорбенты могут использоваться в качестве беззольных реагентов для выделения, разделения и предварительного концентрирования, как целых групп определенных металлов, так и некоторых индивидуальных элементов при их аналитическом определении в жидкой среде.

В данной работе [29] авторами в качестве сорбента органических жидкостей был использован высокопористый поли (стирол-дивинилбензол), полученный при полимеризации дисперсионной среды обратной высококонцентрированной эмульсии. Этот метод позволяет получать материалы, состоящие из различных комбинаций полимеров, с различной пористостью. Отличительным свойством материалов, полученных на основе обратных эмульсий, является высокая взаимосвязанность пор. При полимеризации обратных эмульсий с долей дисперсной фазы свыше 0,74 полученный материал обладает высокой долей открытых пор, что является положительным свойством для его использования в качестве сорбента.

В работе [30] была исследована зависимость сорбционных свойств материала на основе сшитого коллагена от температуры его обработки. Для сравнения сорбционных свойств авторы исследования использовали трансмиссионное масло и бидистиллированную воду. Для сравнения сорбционных свойств использовались два основных параметра, получаемых из кинетических кривых: сорбционная ёмкость, равная количеству поглощенной жидкости за 3 мин (время большее, чем время достижения равновесия), и скорость сорбции в начальный период времени, рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых образцов, подвергнутых термической обработке.

В результате данного эксперимента выяснилось, что термическая обработка пористого материала на основе сшитого коллагена может приводить к дефектам структуры и ухудшению гидрофобных свойств.

Следовательно, на основе данной информации можно заключить, что важную роль в разработке сорбирующих препаратов играет не только сырьё, которое используется для их создания, но и метод получения, а также дальнейшая обработка материала.

Одним из актуальных направлений в области различных отраслей науки и техники является разработка композитов на основе материалов природного и синтетического происхождения, макромолекулы которых содержат катионоактивные аминогруппы, способные к комплексообразованию с сульфогруппами [31]. Благодаря тому, что подобные материалы обладают развитой микро-мезопористой структурой и содержат в своём составе различные функциональные группы, можно предположить широкий спектр их использования.

В силу того, что в данной работе используется волокнисто-пористый материал, то в литературном обзоре уделялось особое внимание таким свойствам как волокнистость и пористость.

Проанализировав научно-техническую информацию по данной теме, можно прийти к выводу, что создание и использование волокнистых материалов – одна из наиболее перспективных областей в современных разработках сорбирующих веществ.

Особое внимание стоит уделить, биополимерным веществам, т.к. благодаря разнообразным функциональным группам становится возможна не только физическая сорбция, но и хемосорбция. Также есть возможность путем модификации наделить данные материалы ионообменными свойствами, которые благодаря своим улучшенным кинетическим характеристикам делают процесс сорбции более эффективным.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Общая характеристика волокнисто-пористого материала «Криодерм»

В дипломной работе исследовали волокнисто-пористый материал, полученный с использованием криоструктурирования на основе коллагеновых волокон и коллагеновой дисперсии - «Криодерм», который характеризуется следующими показателями, приведенными в таблице 1. Технология получения волокнисто-пористого материала с использованием криоструктурирования обеспечивает «сшивание» - скрепление коллагеновых волокон и их фрагментов, имеющих высокое взаимное сродство, благодаря чему он в целом имеет сетчатую структуру и напоминает кожу. Данный материал характеризуется кажущейся плотностью 0,65 г/см<sup>3</sup> и общей пористостью 70% [32].

Таблица 1. Некоторые показатели волокнисто пористого материала «Криодерм»

Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,65
Разрушающее напряжение, 10 <sup>6</sup> в Н/м <sup>2</sup>	2,45
Относительное удлинение, %	15
Гигроскопичность, %	10
Паропроницаемость, мг/см <sup>2</sup> час	11
Пористость, %	60

По химическому составу «Криодерм» на 97-98% (в пересчете на сухое вещество) состоит из модифицированного коллагена. Он является гидрофильным, ограниченно набухающим, капиллярно пористым материалом [33].

Исходя из проведенных ранее на кафедре исследований, было установлено, что «Криодерм» является, по существу, композитным материалом, структурная матрица которого представлена коллагеновыми

волокнами, а роль наполнителя и связующего компонента играет биополимерная дисперсия, состоящая из полипептидных цепей фрагментов коллагеновых волокон. Все структурные элементы насыщены различными функциональными группами: карбоксильными  $-COOH$ , гидроксильными  $-OH$ , аминами  $-NH_2$  и др., которые в свою очередь способны к реакциям с ионами металлов. Указанное дает основание предполагать проявление хемосорбирующих свойств исследуемым материалом по отношению к ионам металлов [34-35].

Важнейшей характеристикой сорбента является сорбционная ёмкость, которую можно изучить с помощью изотерм сорбции, отражающих функциональную связь равновесной концентрации с равновесным количеством вещества. Анализ изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент.

Ранее на кафедре мы определяли статистическую емкость, которая характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объёма или массы сорбента к моменту достижения равновесия при постоянных температуре и начальной концентрации вещества.

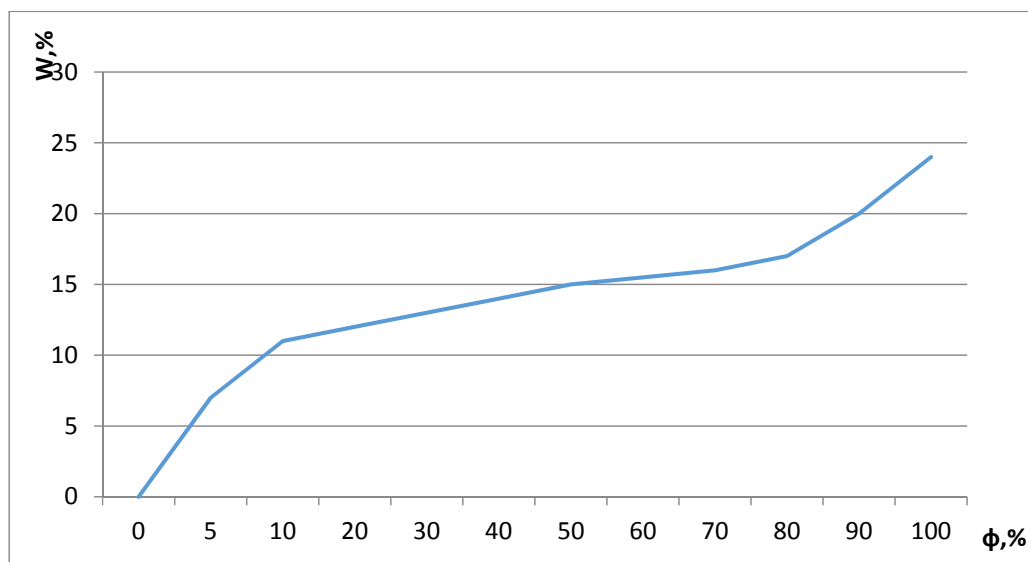


Рисунок 2 - Изотерма кинетики сорбции раствора соли Cu образцом «Криодерма

Кривая кинетики сорбции соли Cu (рис.2) имеет S-образный характер, который обусловлен целым набором механизмов проникания жидкости в структуру сорбента и особенностями коллагеновых волокон.

Так как «Криодерм» имеет сложную, многоуровневую структурную организацию, наличие различных реакционно способных функциональных групп, для него характерна анизотропия свойств по всему объему, в именно толщине и площади, что объясняет сложный характер проникания растворов в структуру. Имеет место вся совокупность механизмов сорбции: намокание, всасывание, диффузия, осмотические явления и химическое взаимодействие.

Представленные на рисунке 3 микрофотографии могут свидетельствовать о том, что материал не имеет сквозных пор, соединяющих две поверхности, а представляются системой извитых и разветвленных пор.

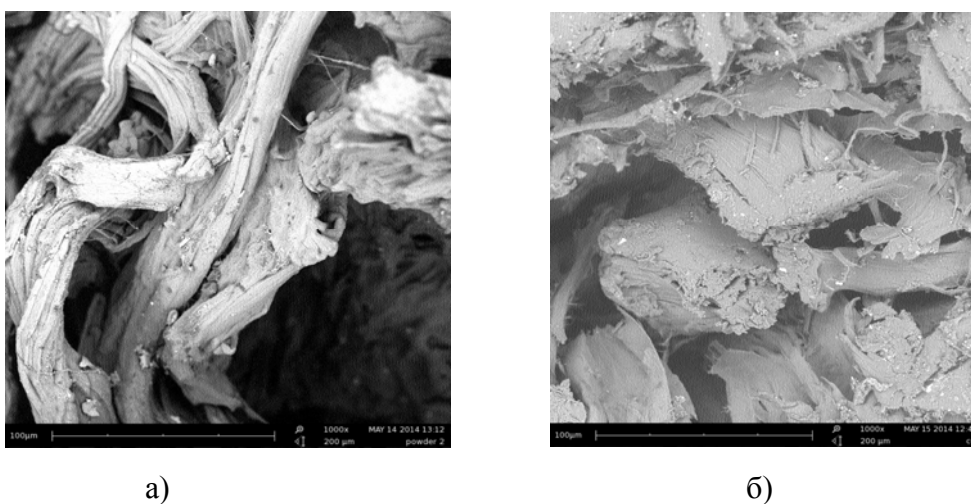


Рисунок 3 - Сканирующая электронная микроскопия образцов композиционного материала (а,б)

Намокаемость волокнисто-пористого материала обеспечивается за счет такого свойства как всасывание.

Всасывание, впитывание жидкости твердым телом, есть частный случай явлений волосности или капиллярности. Всасываться могут лишь такие жидкости, которые смачивают твердые тела. Всасывание происходит по всем направлениям и производит в порошкообразном теле уплотнение, вследствие сближения частиц и уменьшения объемов полостей, из которых при всасывании выгоняется воздух. В твердых же телах, имеющих форму и готовые каналы, всасывается жидкость с большой силой, выгоняя из них часть воздуха и сжимая его остальную часть. Сжатый воздух своей упругостью увеличивает



объем тела, и вообще внутреннее давление, производимое всасыванием, так значительно, что разбухание некоторых тел — т. е. увеличение их объема — весьма заметно [36]. На основе проведенных опытов можно предположить, что механизм капиллярного всасывания и диффузии обеспечивает полное проникание жидкости в сорбент.

В проведенных ранее исследованиях была установлена анизотропия и полимодальность пористой структуры, которая связана со способом получения материала и характеризует расположение пор (горизонтальные, сквозные, извитые), которые влияют на скорость впитывания.

Подтверждено наличие хемосорбирующей способности у данного препарата на примере ионов меди.

Предложено вторичное использование сорбентов после хемосорбции растворов металлов в качестве биоцидных средств.

К особенностям данного волокнисто-пористого материала «Криодерм» можно отнести:

- 1) Данный сорбент изготавливается из отходов кожевенного производства.
- 2) Это белковый сорбент, в состав которого входят различные функциональные группы, следовательно, для «Криодерма» характерна хемосорбция.
- 3) Структура с полимодальным распределением объема пор по размерам и видам пор.

## 2.2. Методы исследования

В данной работе использовали методы определения физико-механических (релаксационных) и электрохимических свойств «Криодерма», так как эти методы позволяют получить данные о волокнистой структуре материала и его поверхностных свойствах.

### Определение релаксационных свойств.

Деформационные свойства волокнисто-пористых материалов тесно связаны с характером компонентов, которые формируют его структуру. Исследование релаксационных характеристик позволяет получить представление об элементах, которые формируют структуру материала и о структуре в целом. В данной работе для оценки структуры материала применили метод релаксационной спектроскопии с использованием компьютерного измерительного комплекса «Релакс» [37]. Метод достаточно информативен, позволяет установить связи между структурной подвижностью и релаксационными процессами в материале.

Используемое для исследования устройство позволяет с высокой точностью, в автоматизированном режиме и без разрушения образца получать комплекс показателей упругих, вязких и пластических свойств и спектр времен релаксации материала, которые наиболее полно характеризуют его деформационное поведение, отражающее подвижность разнообразных элементов внутренней микро- и макроструктуры. Программное обеспечение метода позволяет получить показатели упруго пластических свойств испытуемого материала, представить релаксационные спектры в логарифмических координатах, а также рассчитывает параметры релаксационной модели, удобных для анализа и интерпретации. Метод достаточно информативен для установления связи между структурной подвижностью элементов и релаксационными процессами в материале.

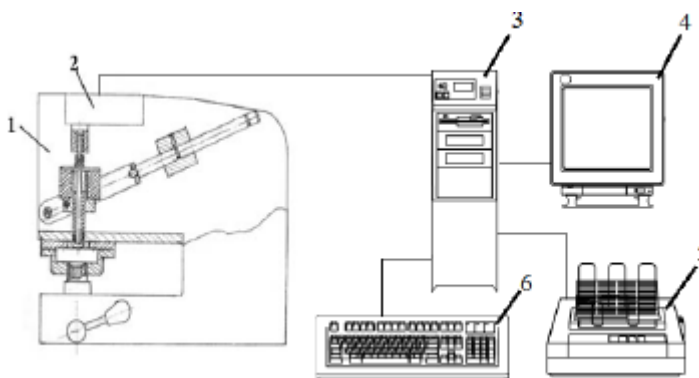


Рисунок 4. Блок-схема компьютерного комплекса «RELAX»:

1- механический блок нагружения-разгрузки, 2- электронный блок преобразования сигнала, 3 - системный блок компьютера, 4 - монитор, 5 -клавиатура, 6 – принтер.

### Определение ионопроникающих свойств «Криодерма».

Электродиализ – процесс разделения ионов вещества под действием постоянного электрического поля в растворе, когда положительные и отрицательные ионы удаляемого электролита перемещаются к соответствующим электродам, проникая при этом через ионообменные мембраны [38].

Исследование ионных свойств «Криодерма» производилось с помощью установки для определения ионной проницаемости.

Установка для определения ионной проницаемости представляет собой кювету, разделенную перегородками, в качестве которых использовался исследуемый материал. В качестве модельного раствора использовали раствор сульфата меди. В концевые кюветы с дистиллированной водой были подведены электроды. Контроль за изменением концентрации осуществляли фотометрическим методом.

Обоснованием для использования данного метода является то, что данный сорбент можно рассматривать как полупроницаемую перегородку. И необходимо было экспериментально проверить, можно ли использовать «Криодерм» для обессоливания растворов, т.е. для удаления ионов металлов.

### Фотометрический метод.

В основе фотометрического метода анализа лежит избирательное поглощение электромагнитных излучений различных участков спектра атомом, ионом или молекулой анализируемого вещества. Все фотоколориметрические методы определения основаны на общем принципе. Световой поток проходит через кювету или пробирку, наполненную испытуемым окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток принимается фотоэлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи

чувствительного гальванометра (по отклонению его стрелки). Методы количественного анализа основаны на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера (На практике для определения концентрации окрашенных растворов наиболее широко применяется метод градуировочного графика. Для применения данного метода готовят серию из 5-10 стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют оптическую плотность в оптимальных условиях при выбранных длине волны и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентраций соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. По полученным результатам строят график зависимости. Имея такую кривую, при определении концентрации испытуемого раствора достаточно измерить его светопоглощение и по калибровочной кривой найти значение концентрации, соответствующее найденному светопоглощению.

Метод градуировочного графика основан на построении кривой на осях координат. Причем на оси абсцисс откладывают концентрацию  $C$  нескольких растворов, а по оси ординат значение оптической плотности  $D$  для каждого раствора и строят кривую. Градуировочный график представляет собой прямую линию, что говорит о подчинении светопоглощающих растворов закону Бугера-Ламберта-Бера. Эта прямая обычно идет из начала координат [39].

Для исследования использовался колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, который предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм (в экспериментах использовалась длина волны 670 нм), выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков. Данный колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

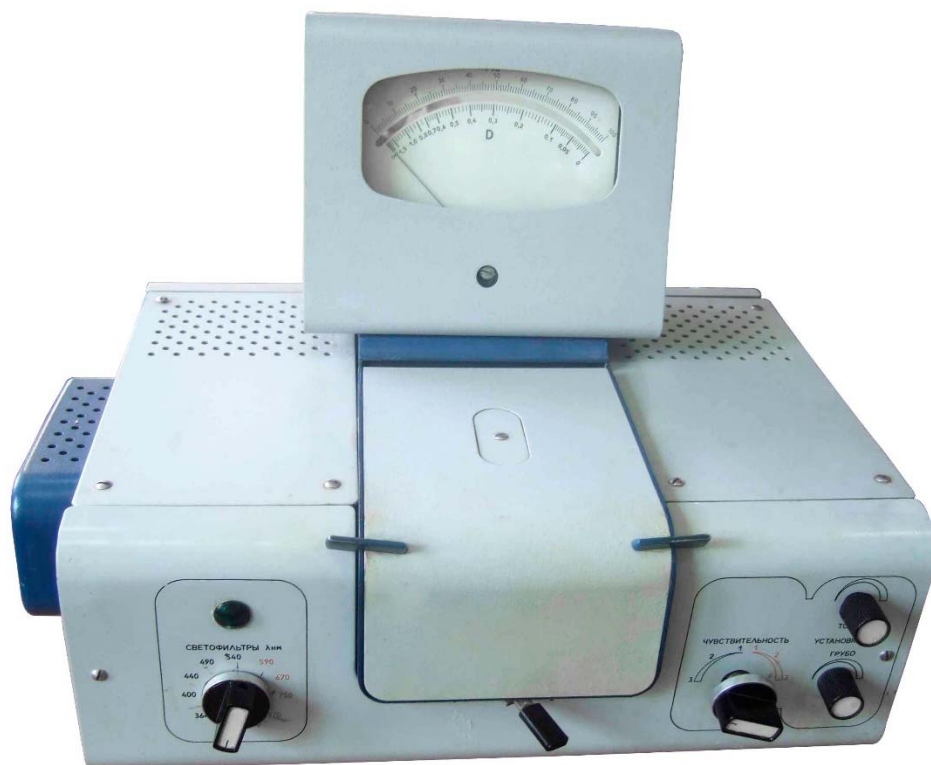


Рисунок 5. колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ «КРИОДЕРМА»

Основной характеристикой любого материала и, в частности, волокнисто-пористого являются его химические, физико-химические, физико-механические свойства, которые тесно связаны со структурой материала. В данной работе основное внимание уделено изучению упругопластических свойств и способности к прониканию ионов металлов через пористую систему нового волокнисто-пористого материала «Криодерм»

### 3.1. Исследование проникающей способности «Криодерма»

Для очистки сточных вод особый интерес вызывают мембранные методы разделения - обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация, позволяющие одновременно очищать жидкости или воду от солей, органических веществ, коллоидов и взвесей. Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, которые являются характерными для всех типов мембран. Важнейшими из них являются высокая разделяющая способность, высокая удельная производительность, устойчивость по отношению к компонентам разделяемой смеси и используемым вспомогательным компонентам, стабильность свойств во времени, селективность [40].

Диализ – метод разделения компонентов раствора, основанный на различной диффузии через мембрану. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Он обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов (электромиграцией) [2].

Целью исследования было определение проникающей способности «Криодерма» для ионов металлов под действием электрического тока. В

сорбционном извлечении ионов тяжелых металлов важное значение приобретают ионообменные процессы [41]. Развитая пористая структура и наличие функциональных групп основного и кислотного характера на поверхности сорбентов – необходимые условия для извлечения тяжелых металлов из производственных растворов. Функциональные группы (карбокисильные, фенольные, лактонные и др.) способны в растворах к обмену протонами или гидроксильными группами на ионы металлов или их комплексы [42].

Для проведения эксперимента использовали установку для электродиализа солей, в качестве полупроницаемой перегородки использовали образцы «Криодерма». Диализ ионов меди осуществляли против дистиллированной воды. Для опытов использовали растворы  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 2,5% и 5%.

В центральную кювету помещали рабочий раствор соли меди, концевые кюветы с дистиллированной водой отделялись от рабочего раствора пластинами «Криодерма», объем кювет 3 мл.

Концентрацию сульфата меди в катодной (концевой) кювете, используя показатели оптической плотности раствора и калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации (рис. 6). Время проведения опыта – 5 минут, за это время наблюдались визуальные изменения окраски воды в катодной кювете. При большей длительности наблюдался электролиз воды. Результаты эксперимента представлены в таблице 2

Таблица 2

№ п/п	Исходная концентрация $C_n$ , %	Концентрация $C_k$ , %	Объем $V_1$ , мл	Оптическая плотность исходная $D_n$	Оптическая плотность $D_k$	Сила тока $I$ , А	Время $t$ , мин
1	2,50	2,00	2,0	0,19	0,15	10	5
2	5,00	2,25	2,6	0,37	0,16	15	5

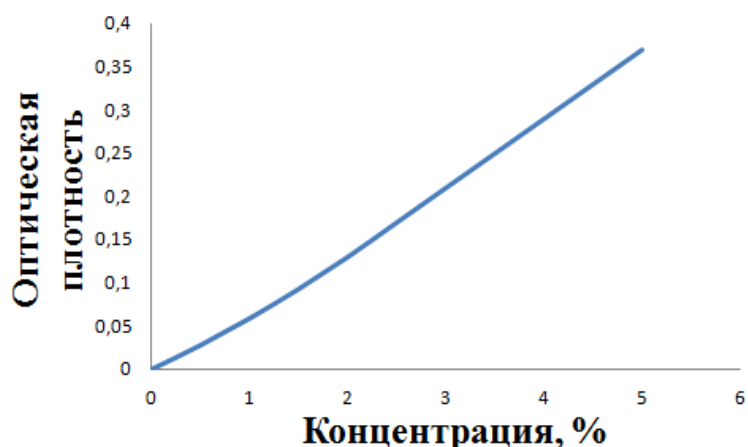


Рисунок 6. Зависимость оптической плотности от концентрации

На основании расчёта составлен баланс количества ионов меди в исходном растворе и в катодите. В условиях эксперимента количество соли в рабочей кювете падает на 25% для исходного раствора 2,5 г/100мл, при этом в катодите содержание соли составляет 20% её содержанию, а 5 % соли сорбируется на «Криодерме». При испытании раствора соли с исходной концентрацией 5г/100мл, диффузия идет активнее, и исходная концентрация соли в рабочей кювете падает на 50%, в катодите обнаруживается количество соли, соответствующее 45%-ному содержанию, а на «Криодерме» сорбируется те же 5%.

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что количество сорбированных ионов металлов зависит от сорбционной емкости материала, а диффузия - от исходной концентрации соли.

Баланс распределения ионов меди (в составе соли  $\text{CuSO}_4$ ) представлен в таблице 3.



Таблица 3.

Концентрация исходного раствора соли,%	Исход. содержание соли в рабочей кювете, 10 <sup>-3</sup> г	Конечное содержание соли в рабочей кювете, %.	Содержание соли в католите, %	Содержание соли в образце «Криодерма» в %
2,5	75 (100%)	75	75	5
5,0	150 (100%)	60	60	5

Баланс содержания ионов в исходном и конечном растворе показывает, что под действием электрического поля часть ионов диффундирует через пористую структуру «Криодерма», часть сорбируется на волокнисто пористой поверхности.

Исследования в этой области следует продолжить, но уже сейчас можно сказать, что материал может быть использован как в качестве полупроницаемой перегородки для фильтрования, так и как сорбирующий ионы металлов материал.

### 3.2. Исследование релаксационных свойств «Криодерма»

Пористая структура «Криодерма» практически не изучена. Ранее проведенные исследования позволяют предполагать анизотропный характер распределения пор по объему материала и хаотичное расположение волокон. Поры представлены в широком диапазоне размеров и форм: микропоры с эффективным радиусом до 56-60 нм, мезопоры с радиусом до десятков мкм, при этом реальная пористость формируется сквозными извитыми ветвящимися и тупиковыми порами, включая капилляры. Можно предположить и наличие закрытых пор, о чем свидетельствует разница средних значений плотности материала 0.65 г/см<sup>3</sup>, определенная транспирационным методом и плотности коллагена 1.2 г/см<sup>3</sup> [43], разница между этими показателями может свидетельствовать о наличии закрытых пор.

Для определения эффективного направления использования волокнисто-пористого коллагенсодержащего материала целесообразно иметь полное представление о его структуре и свойствах.

В различных системах релаксация имеет свои особенности, зависящие от характера взаимодействия между частицами системы, поэтому процессы релаксации весьма многообразны.

Особенности строения макроцепей (волокон) и многообразие форм молекулярной подвижности в материале приводят к множеству релаксационных процессов, каждый из которых связан с движением кинетических единиц определенного вида и может быть описан спектром времен релаксации. Времена релаксации, связанные с подвижностью крупных структурных единиц, могут быть довольно большими. Соответствующие им релаксационные процессы протекают медленно. Мелкомасштабные движения макроцепей, обеспечивающие образование пустот, ускоряют релаксационные процессы. Выделяют две группы времен релаксации: короткие времена, связанные с колебаниями участков макромолекул длительные времена медленных процессов релаксации, за которые отвечают макромолекулы в целом.

Деформационные свойства волокнисто-пористых материалов тесно связаны с характером компонентов, которые формируют его структуру. Исследуя релаксационные характеристики материала, можно получить представление об элементах, которые формируют структуру материала и о структуре в целом.

Вследствие значительной структурной неоднородности материала, его составные элементы находятся в разных условиях, их подвижность при деформации и в процессе релаксации также неравномерно развивается во времени. На рисунке 7 представлена микрофотография среза «Криодерма», на которой обнаруживаются волокна и пустоты – поры. В целом волокнистая структура аналогична структуре натуральной кожи, что дало основание для

интерпретации результатов эксперимента использовать информацию о свойствах кожи.

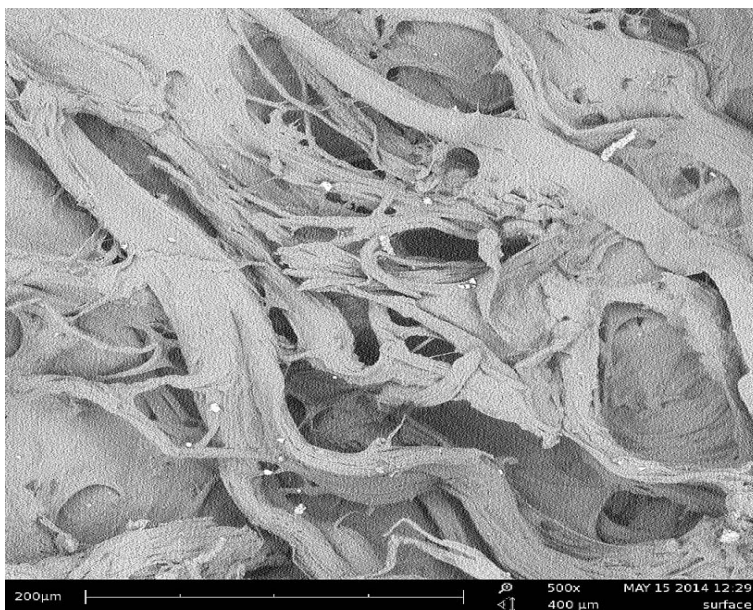


Рисунок 7. Микрофотография среза «Криодерм»

При механических воздействиях на материал происходит деформация элементов всех уровней структурной организации и всей структуры в целом. Структура из исходного состояния равновесия переходит в «напряженное» состояние. При снятии силовой нагрузки напряженная система самопроизвольно переходит в состояние равновесия или термодинамически устойчивого состояния - протекают релаксационные процессы.

Наглядное представление о подвижности структурных элементов материала после снятия силовой нагрузки позволяют получить спектры времен релаксации в виде кривой распределения податливости (величина обратная модуля упругости с размерностью  $1/\text{МПа}$ ) отдельных структурных групп по их постоянным времени релаксации. Для образцов «Криодерма» спектр релаксации представляют собой синусоидальную кривую с ярко выраженными зонами экстремумов.

Представленные на рисунке 2 кривые релаксации образцов «Криодерма» со средней пористостью 60% имеют два максимума, что свидетельствует о

наличии двух ярко выраженных структурных уровнях организации системы, релаксация которых разделена во времени. В первые мгновения развиваются релаксационные процессы в образце с увеличивающейся скоростью, формируя первый экстремум, затем скорость релаксации падает, а через несколько секунд развивается вторая фаза релаксации, со своим экстремумом. Авторы [15-16] указывают на то, что первый максимум определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механическое возбуждение элементов микроструктуры (возможно, макромолекул и фрагментов волокон). Второй максимум является результатом наложения нескольких релаксирующих процессов, происходящих на уровне волокон, т.е. элементов макроструктуры. Фактически релаксационные спектры отражают состояние различных структурных единиц или уровней структурной организации материала.

Полученные результаты подтверждают наличие, как минимум, двух ярко выраженных уровней организации в исследуемом материале - «Криодерме».

Установка «Релакс» позволяет в качестве исходных условий задавать различную нагрузку на образец (в дискретном режиме).

На рисунке 8 кривые отражают исходную нагрузку на образец: 1-9.8 Н; 2-14.4 Н; 3 -21.8 Н.

Представленные спектры образцов «Криодерма» показывают, что релаксация явным образом откликается на величину приложенной нагрузки. При минимальной нагрузке в условиях эксперимента 9.8 Н, в первые мгновения развиваются релаксационные процессы в образце с увеличивающейся скоростью (кривая 1 рис.8), формируя первый экстремум, затем скорость релаксации падает.

После снятия нагрузки, равной 14.4 Н и 21.8 Н кривые релаксации (2 и 3 соответственно, (рис.8)) отражают как бы нисходящую ветвь первого экстремума, можно предположить, что такая нагрузка более существенно изменяет микроструктуру, увеличивая в ней долю необратимой деформации. Абсолютные значения второго экстремума кривых 2 и 3 также уменьшаются,

свидетельствуя о том, что релаксация макроструктуры протекает тем медленнее, чем больше исходная нагрузка.

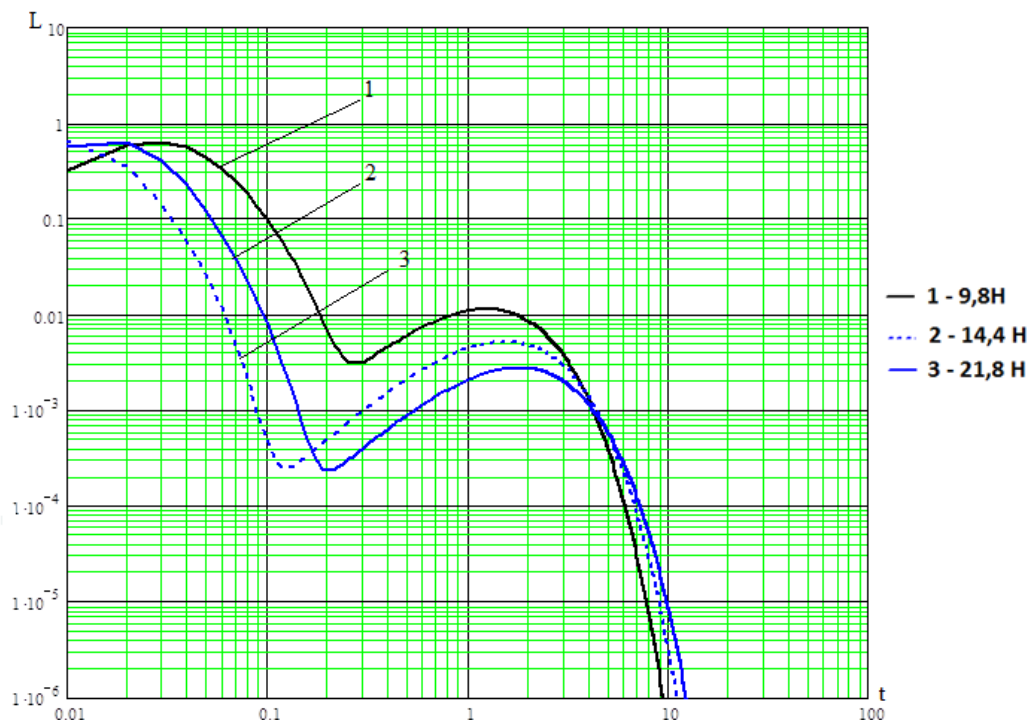


Рисунок 8. Спектр релаксации образцов «Криодерма» при различных исходных нагрузках

1 – 9.8 Н; 2 – 14.4 Н; 3 – 21.8 Н.

Испытание образцов с более высоким показателем общей пористости (70%) рис. 9 показывает, что при общем сохранении характера релаксационных спектров, имеются и различия, уменьшается амплитуда синусоидальной кривой, а исходная нагрузка 14.4 Н (рис. 9, кривая 2) явным образом смещает первый экстремум влево, что обусловлено вкладом порового объема в релаксационные процессы макроструктуры.

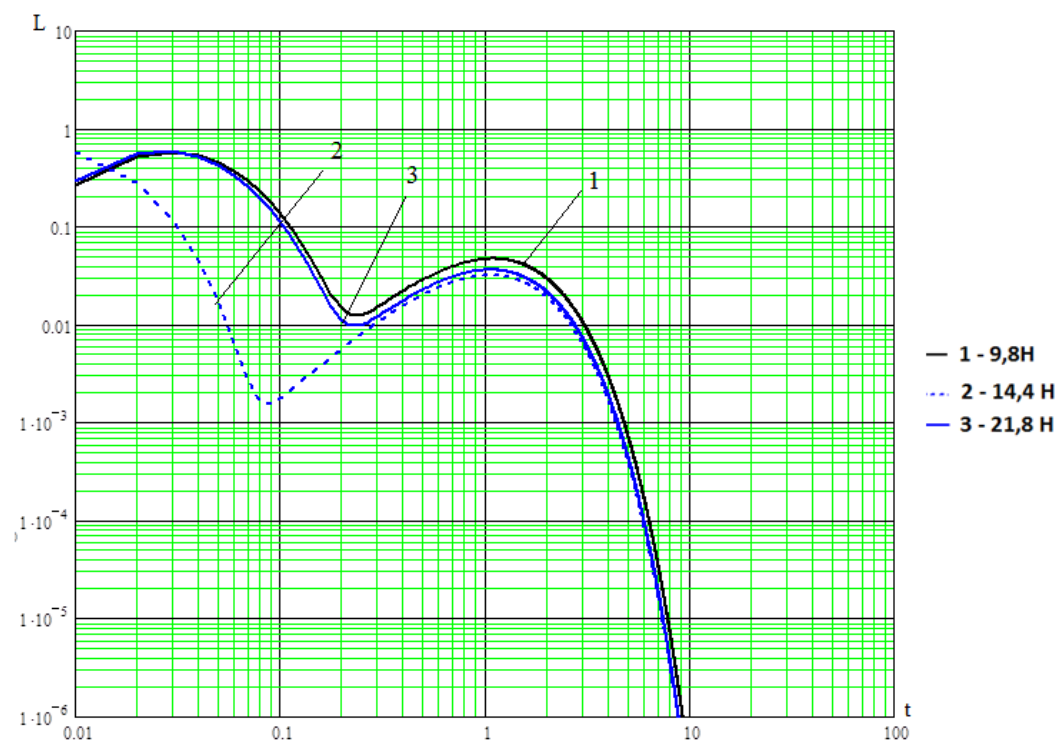


Рисунок 9. Спектр релаксации «Криодерма» с общей пористостью 75% при различных нагрузках

1 – после нагрузки 9.8 Н; 2 – 14.4 Н; 3- 21.8 Н.

Для сравнения и более адекватной интерпретации релаксационных процессов в «Криодерме» испытанию в тех же условиях подвергли образцы натуральной кожи (замши) рис. 10 и волокнистого материала с полимерным покрытием рис. 11.

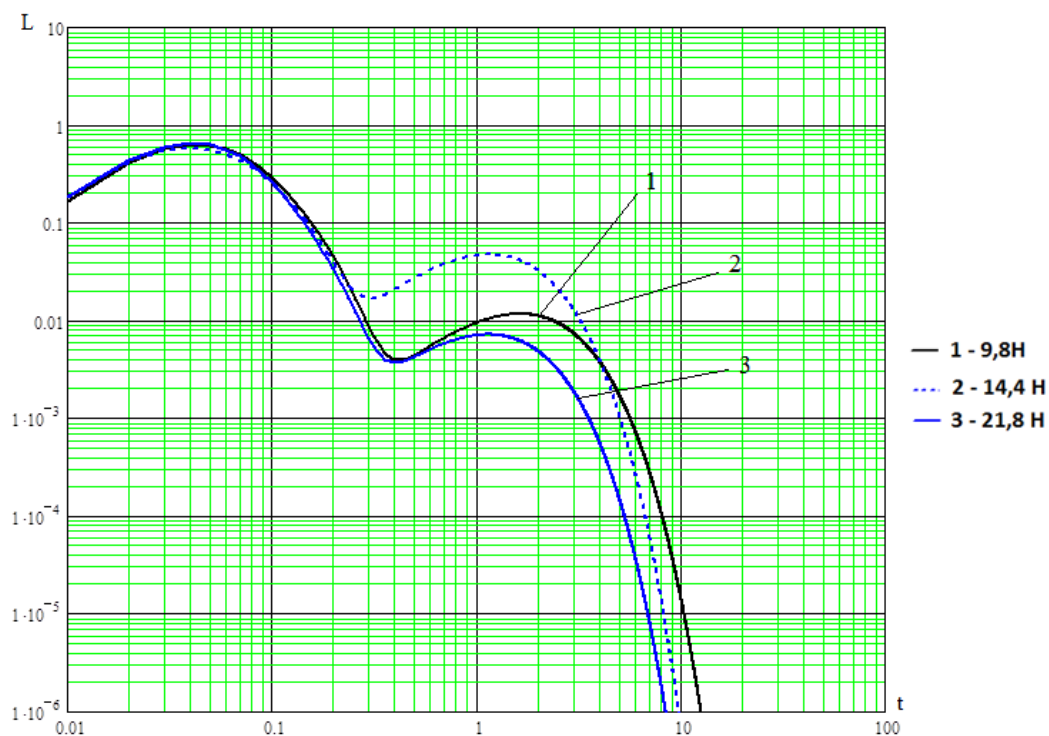


Рисунок 10. Спектры времен релаксации натуральной кожи  
 1 – после нагрузки 9.8Н; 2 – 14.4 Н; 3- 21.8 Н.

Анализируя представленные спектры натуральной кожи (рис.10) и «Криодерма» (рис 9) можно отметить сходный характер кривых релаксации, наиболее чувствительной к прилагаемой нагрузке в образцах «Криодерма» оказывается микроструктура материала. 1-й максимум определяет стадию упругого восстановления деформации и является откликом на механическое возбуждение микроструктуры, в исследуемых материалах это межмолекулярные силы в коллагеновых фрагментах, которые, собственно, и претерпели изменения в технологии изготовления этого материала. В натуральной коже молекулярная и надмолекулярная структура (фибриллы и субфибриллы) структурированы химическим взаимодействием, представляют собой непрерывную вязь волокон, формируя прочную сетчатую матрицу. Такая матрица отсутствует в «Криодерме» и это отражается на характере первого экстремума. Уменьшение поперечного сшивания волокон в материале приводит к смещению его влево и уменьшению амплитуды синусоиды. Более

короткие волокна в «Криодерме» и нарушенная их непрерывная связь сокращает время релаксации.

Такое изменение спектра можно объяснить и другими факторами. Как уже отмечалось выше, общая пористость материала существенным образом влияет на релаксационные процессы.

Общая пористость кожи 80 % - кривая 2 рис. 10; образец «Криодерма» пористость 65% - кривая 2 рис. 8; образец «Криодерма» с пористостью 80% - кривая 2 рис 9, чем меньше пористость материала, тем более четко проявляется 1-й экстремум, тем короче время релаксации, то есть поровое пространство замедляет релаксационные процессы макроструктуры системы.

Для сравнения аналогичному анализу подвергали образцы материала, представляющего собой волокнистую основу с полимерным покрытием (Рис. 11)

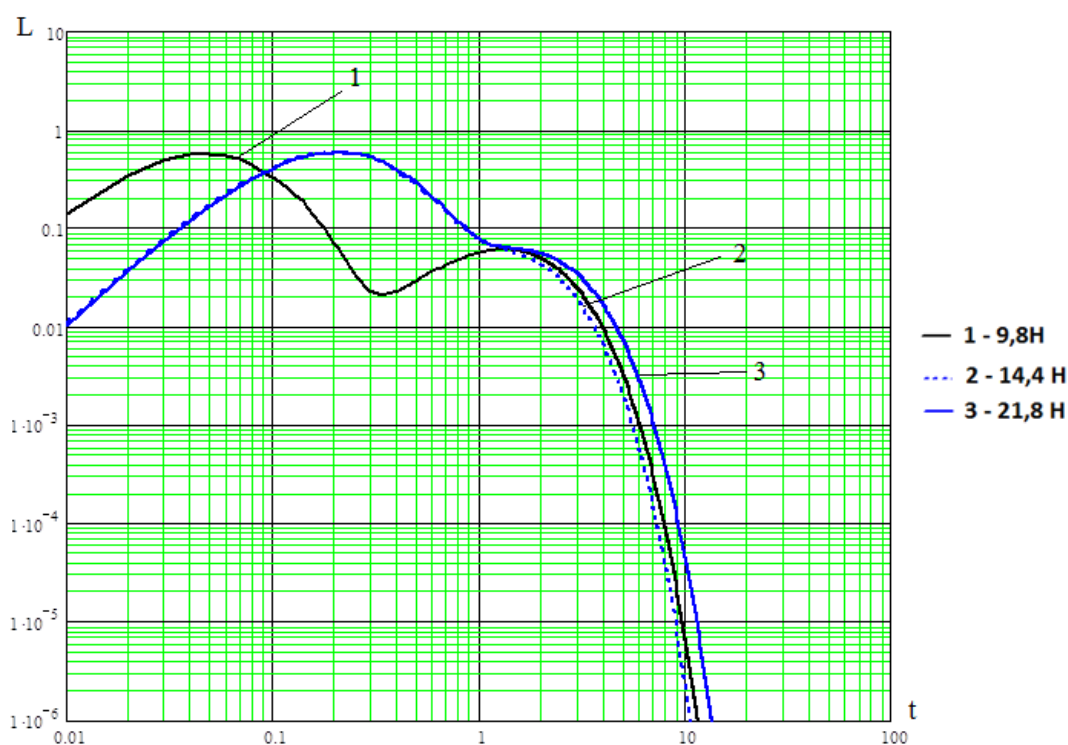


Рисунок 11. Релаксационные спектры материала с полимерным покрытием на волокнистой основе

1 – 9.8 Н; 2 – 14.4 Н; 3 – 21.8 Н.



Если на кривой 1 (рис.11), отражающей релаксацию после нагрузки 9.8 Н проявляются два экстремума, т.е. проявляется отклик упругой составляющей релаксации – монолитного полимерного покрытия и волокнистой нетканой основы, то увеличение нагрузки при деформации до 14.4 и 21.8 Н (кривые 2 и 3 рис. 11), существенным образом изменяют характер кривых, они имеют один выраженный экстремум и, практически, сливаются. Первый экстремум смещается и как бы поглощает второй, релаксация носит кооперативный характер, без разделения на структурные уровни организации. Вероятно, такие нагрузки приводят к необратимым изменениям структуры нетканой подложки.

Применение метода релаксационной спектроскопии позволило впервые получить данные о структуре нового волокнисто-пористого материала «криодерм». Установлено наличие двух структурных уровней организации, оказывающих доминирующее влияние на релаксационные свойства исследуемого материала.

В ходе данного эксперимента было показано влияние пористости на релаксационные процессы, чем больше пористость материала, тем меньше амплитуда скоростей релаксации, синусоидальный характер спектра «сглаживается», при этом ускоряются релаксационные процессы, обусловленные элементами микроструктуры.

Стоит отметить, что отсутствует прямолинейная зависимость релаксационных процессов от величины исходной нагрузки, что подтверждает сложный характер поведения различных элементов в процессе релаксации.

Была показана принципиальная возможность оценки структуры волокнисто-пористого материала по релаксационным спектрам и, в первую очередь, наличия различных уровней организации структуры.

Релаксационные процессы в таких сложных системах, по существу композитных материалах с полужесткой матрицей, имеют кооперативных характер и на суммарный результат релаксации влияет множество факторов и в первую очередь качественная и количественная характеристика пористости, которые еще предстоит изучить.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ научно-технической информации об особенностях волокнисто-пористой структуры сорбентов и их влияние на процесс сорбции.

В ходе проведенных экспериментов, были исследованы и описаны ранее не изученные свойства материала «Криодерм».

2. Показана принципиальная возможность оценки структуры волокнисто-пористого материала по релаксационным спектрам и, в первую очередь, наличия различных уровней организации структуры.

3. Применение метода релаксационной спектроскопии позволило впервые получить данные о структуре нового волокнисто-пористого материала «Криодерм». Установлено наличие двух структурных уровней организации, оказывающих доминирующее влияние на релаксационные свойства исследуемого материала.

4. Получены новые данные о проницаемости «Криодерма» для ионов меди, установлена возможность использования его в качестве полупроницаемой перегородки при обессоливании растворов.

5. Установлена проникающая способность «Криодерма» для ионов металла, причём часть ионов сорбируется на поверхности образца, подтверждая наличие хемосорбции.

## 5. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2004. – С. 254
2. Каракеян В. И., Кольцов В. Б., Кондратьева О. В. Процессы и аппараты защиты окружающей среды под ред. В. И. Каракеян, М.: Юрайт, 2017, С. 592
3. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Гайсин И.С. Физико-химические свойства сорбентов для очистки вододисперсионных сточных вод / Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т.18, №6, С. 259-262
4. Генис А.В., Кузнецов А.В. Перспективные разработки в производстве волокнистых полимерных сорбентов. / Российский химический журнал (журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2019, № 1, том LXIII, С. 27-54
5. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.
6. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов / Журн. физ. Химии, 2007, Т. 81, № 10, С. 1856-1859.
7. Валинурова Э. Р., Шаймухаметова Г. Ф, Кожанова А. А., Фокина Е. О. Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Изв. вузов. Химия и хим. Технология, 2018, Т. 61, Вып. 11, С. 103-108
8. Мясоедова Г.В., Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Российский химический журнал (журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2005, т. XLIX, №2. С. 72-75
9. Дробышев В.М., Ляшенко С.Е., Соболева И.В., Изучение зависимости свойств углеродных волокнистых адсорбентов от условий их получения / Успехи в химии и химической технологии, том XXVII, 2013, №1, С. 102-109

10. Земскова Л.А., Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы / Журнал Вестник ДВО РАН, 2009, № 2, С. 39-52
11. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Дуплякин В.К. Углерод-углеродные композиционные изделия сложной геометрической формы / Омский научный вестник, 1998, С. 84-86
12. Беленова С.В., Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е. Сорбционная способность природных сорбентов / Вестник ТГУ, т.20, вып.2, 2015, С. 388-396
13. Бутина Т.А., Дубровин В.М. О моделировании поведения пористых материалов в элементах многослойных конструкций при кратковременных нагрузках / Инженерный журнал: наука и инновации, 2013, №7, С. 1-7
14. Авдеенко А. М., Мельниченко А. С., Филиппова В. Б. Мезомеханика деформации пористых структур / Журнал Физическая мезомеханика, 2003, С. 5-10.
15. Пат. № 2210753, РФ МПК G01N3 / Устройство для определения релаксационных свойств кожи и подобных ей гибких материалов / Бурмистров А.Г., опуб. 06.12.2001. бюл. №23, 2.08.2003.
16. Чурсин В.И. Применение релаксационной спектроскопии при оценке технологических процессов и качества продукции в производстве кожи и меха: монография. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2016. – 161с.
17. Конкин, А. А. Углеродные и другие паростойкие и волокнистые материалы / А. А. Конкин. - М.: Химия, 1974. - 376 с.
18. Ларина О. Г., Овчаров С. Н., Калиниченко А. Ю. Физико-химический анализ формирования пористой структуры и эксплуатационных свойств термомодифицированных сорбентов для очистки сточных вод / «Наука. Инновации. Технологии», № 3, 2018, С. 196-208
19. Яркулов А. Ю., Умаров Б. С., Зияева М. Р., Акбаров Х. И. Адсорбционные и термодинамические свойства механических смесей и

наноконпозиций хитозан-кремнезём / *Universum: химия и биология, электрон. научн. журн.* Яркулов А.Ю. [и др.], 2020, № 3(69), С. 55-60

20. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я., Крылышкин Р.Н., Марьянчик Д.И. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов / *Журнал Сибирского федерального университета, Техника и технологии*, 2011, 4 (4), С. 369-379

21. Виноградов В.В., Касымова Э. Дж. Синтез полимерных гибридных магнитоактивных сорбентов / *Журнал Проблемы современной науки и образования*, 2017. С. 17-22

22. Перетрухина Я. В., Постнов В. Н. Темплатный синтез пористого углеродного материала на аэросиле и исследование его сорбционных свойств / *Вестник СПбГУ, Сер. 4*, 2012, Вып. 3, С. 96-102

23. Кривоносова Л.Г., Ломакин С.П., Хабибуллин Р. Р. Исследование сорбции ионов меди (II) гетерогенным сорбентом на основе коллагенсодержащих отходов / *Башкирский химический журнал*, 2009, Том 16, № 4, 153-156

24. Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю. Биоразлагаемый пористый материал для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды / *Успехи в химии и химической технологии, ТОМ XXXIII*, 2019, № 10, 62-63

25. Dai G., Zhang Z., Du W., Li Z., Gao W., Li L. Conversion of skin collagen fibrous material waste to an oil sorbent with pH-responsive switchable wettability for high-efficiency separation of oil/water emulsions / *J. Cleaner Production*, 2019, Vol. 226, P. 18-27

26. Чухно А.С., Дмитриева И.Б., Колодеева С.С., Мартынов Д.В. Адсорбция ионов  $H^+$  и  $H^-$  на коллагене / *Вестник СПбГУ, Сер. 4*, 2011, Вып. 3, С. 87-94

27. Gutschmann T., Fantner G. E., Venturoni M. et al. Evidence that Collagen Fibrils in tendons are in homogeneously structured in a tubelike manner / *Biophysical J*, 2003., Vol. 84, P. 2593–2598

28. Тунакова Ю. А., Мухаметшина Е. С., Шмакова Ю. А. Оценка сорбционной ёмкости биополимерных сорбентов на основе хитозана в отношении металлов / Вестник Казанского технологического университета № 10, 2011, С. 96-100
29. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. / Успехи в химии и технологии. ТОМ XXX. 2016. № 12, С. 40-42
30. Минаков Г.С., Широких С.А., Кашевский С.В., Королёва М.Ю., Вайнерман Е.С. / Влияние температуры обработки на сорбционные свойства биоразлагаемого пористого материала / Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXIV, 2020, № 8, С. 89-91
31. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Ивахнов А.Д. Металлоуглеродные композиты на основе лигносульфонатов / Известия вузов. Лесной журнал, 2020, № 3, С. 159-168
32. Пат. №2002805 РФ Способ переработки коллагенсодержащего материала / Моисеева Л.В, Шалабанова И.А., Кухарчик М.М., Бельник Е.А., опуб. Б.И № 43-44,1993
33. Пат. № 2260607 РФ МПК C08L 89/04 Листовой пористый коллагенсодержащий материал и способ его получения / Вайнерман Е.С., опубл. 20.09.2005 Б.№26
34. Кузнецов Е.А. Моисеева Л.В. Использование коллагенсодержащих отходов кожевенного производства для получения композиционных материалов // Дизайн и технология, 2013- №34. С. 5-11
35. Моисеева Л.В., Сухарев А.В., Иванов С.А. Сорбционные свойства волокнистого композиционного материала. // Сборник научных трудов Международного научно-технического форума Первые международные Косыгинские чтения. – Москва, 2017. – с. 101-104.
36. Яворский В.А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных – МУ.: МФТИ ФБТИ, 2011.

37. Пат. № 2210753, РФ МПК G01N3/00 Устройство для определения релаксационных свойств кожи и подобных ей гибких материалов /Бурмистров А.Г.опуб. 6.12.2001. бюл. №23, 2.08.2003.
38. Таранцева, К. Р. Процессы и аппараты химической технологии в технике защиты окружающей среды: учеб. пособие / К. Р. Таранцева, К. В. Таранцев. - Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006, С. 484
39. Герасимова Н. С. Фотоколориметрические методы анализа: Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии. / М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010., С. 8-11.
40. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В., Применение мембранной технологии для очистки сточных вод кожевенно-обувных предприятий / Вестник технологического университета. 2012, т.15, в.3, С. 21-26
41. Колотов Ю.А. Теоретические основы ионного обмена / Л.: Химия, 1986, С.280
42. Домрачева В. А., Вещева Е. Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований / Вестник Иркутского государственного технического университета, №4 (44), 2010, С. 134-138
43. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. – М.: Легкая индустрия, 1971, 528 с.