

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Е. Е. ЕРГОЖИН¹, **Л. К. ЫБРАЙМЖАНОВА²**, **Н. А. БЕКТЕНОВ³**,
К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА¹, **К. А. САДЫКОВ¹**, **К. М. КАЛМУРАТОВА¹**

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан;

²Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Республика Казахстан;

³Казахский национальный педагогический университет имени Абая,

Алматы, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО СОПОЛИМЕРА ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА, АКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Аннотация. В статье рассмотрен метод получения нового анионита путем аминирования двойного сополимера глицидилметакрилата и акрилонитрила с полиэтиленимином. Изучены его физико-химические свойства. Определены оптимальные условия синтеза, состав и структура анионита изучены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Анионит, получаемый на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА-АКН), является перспективным в процессах гидрометаллургии. Ионообменные процессы, связанные с разделением, выделением и очисткой сложных молекул органических и неорганических соединений, требуют создания ионообменных материалов, способных поглощать большие ионы и молекулы. Это, в свою очередь, вызывает интерес к разработке эффективных методов получения таких сорбентов и изучению их свойств, проведению исследований, предусматривающих совершенствование технологии производства и расширение их ассортимента.

Ключевые слова: сорбент, анионит, глицидилметакрилат, полиэтиленимин, сополимер, сорбция, ионный обмен.

Одной из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений является синтез ионообменных смол с заданными свойствами и структурой. Постоянно расширяются области использования ионитов: опреснение соленых вод, очистка сточных вод промышленного производства, получение аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, очистка антибиотиков, гормонов, сорбция, разделение и концентрирование ионов металлов в гидрометаллургии, и т. д. стимулируют исследования в области синтеза и исследования ионитов [1].

Большое внимание исследователей уделяется проблеме создания новых полиэлектролитов с заданными свойствами и структурой на основе доступных реакционноспособных мономеров и олигомеров, содержащих функциональные группы с одинаковой активностью. Среди мономеров, используемых в настоящее время весьма интересным и перспективным является глицидилметакрилат (ГМА), удачно сочетающий в своей структуре легкополимеризующуюся двойную связь и эпоксидную группу.

Исследованы новые высокопроницаемые ионообменники с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе гомо- и сополимеров глицидилметакрилата путем их химической модификации полиаминами

алифатической и ароматической природы. Изучены основные закономерности образования макросетчатых анионитов, найдены оптимальные условия их синтеза и определены сорбционные, кинетические свойства по отношению к ионам поливалентных, редких, благородных металлов [2].

Изучено получение сшитых сополимерных гранул на основе глицидилметакрилата (GMA), 2-гидроксиэтилметакрилата (HEMA) и дивинилбензола для сорбции ионов тяжелых металлов. Экспериментальные работы по адсорбции и десорбции показали, что сшитые поли (GMA-*co*- HEMA) микрогранулы могут быть повторно использованы почти без изменения сорбционной способности [3].

Поли (этилентерефталат) (ПЭТ) волокна были привиты глицидилметакрилатом (GMA) с использованием бензоилпероксида в качестве инициатора. 1,6-диаминогексан (HMDA) затем ковалентно присоединяли к этим привитым ПМС-волокнам GMA. Были исследованы изменения концентрации времени, температуры, инициатора и мономера. Волокна HMDA-GMA-*g*- PÉT использовались в качестве нового сорбента для удаления ионов Cr (VI) из водных растворов методом частичной адсорбции [4].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают полиамино-содержащие иониты, способные образовывать с целым рядом металлов внутрикомплексные соединения, вследствие их высокой селективности.

Изучена сорбция ионов меди и ванадия из водных растворов сшитым анионитом на основе сополимера глицидилметакрилата со стиролом и полиэтиленимином. Рассмотрено влияние pH раствора на полнотусорбции [5].

Исследована сорбция перренат-ионов новым анионитом на основе эпоксицированного винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимином. Установлено, что анионообменник обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам рения [6].

Наиболее известные способы получения полиэлектролитов являются многостадийными, требующими использования в качестве катализаторов малодоступных и дорогостоящих соединений, сложного аппаратного оформления. В связи с этим большое внимание уделяется разработке перспективных малостадийных методов синтеза ионообменников с улучшенными кинетическими и физико-химическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования в области создания новых анионитов пространственного строения на основе двойного сополимера GMA-АКН и ПЭИ.

Цель работы – синтез и исследование новых анионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата, акрилонитрила и полиэтиленимином.

Нами в лабораторных условиях синтезированы новые аниониты на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (GMA), акрилонитрила (АКН) и полиэтиленимином (ПЭИ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико – химические свойства анионита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез анионитов на основе двойных сополимеров ГМА-АКН и ПЭИ. Анионит получали аминированием двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и акрилонитрила (АКН) с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА при массовом соотношении сополимер:полиэтиленимин равном 1:3. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали навеску амина, приливали кислоту и постепенно прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 80 °С (ПЭИ) и после образования геля выгружали в фарфоровую чашку, отверждали в течение 8 ч при (60-120)°С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул (0,25-1,00) мм. Иониты многократно промывали растворителем, экстрагировали в аппарате Соклетта метиловым спиртом для удаления непрореагировавших веществ, сушили до постоянного веса под вакуумом при (25-30)°С.

Полученный отвержденный анионит переводили в OH^- форму, обработкой 5 % -ным раствором NaOH , промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе.

Выход анионита ГМА-АКН-ПЭИ составляет 85 %, статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH 7,7 мг-экв /г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структуру полученного ионита определяли методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В результате аминирования двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и акрилонитрила (АКН) полиэтиленимином (ПЭИ), в спектре анионита исчезают полосы поглощения при (750, 850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075) см^{-1} , характерные для эпоксигрупп и появляются новые, соответствующие амино- и гидроксильным группам (1500-1650, 3310-3350, 1310, 1420) см^{-1} (рисунки 1, 2). Данные ИК-спектров анионита показывают наличие внутримолекулярной водородной связи между OH -группой и атомами азота третичной аминогруппы, а также в спектре наблюдаются полосы поглощения при (1040-1060) см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям OH -групп, связанных с углеродным скелетом и третичными аминогруппами полимера. В области 2239,2 валентные колебания тройных связей соответствует цианидной группе $-\text{C}\equiv\text{N}$. Плоскостные деформационные колебания вторичной спиртовой OH -группы, образующейся при раскрытии эпоксидного цикла аминами наблюдаются при 1310-1330 и 1410-1420 см^{-1} .

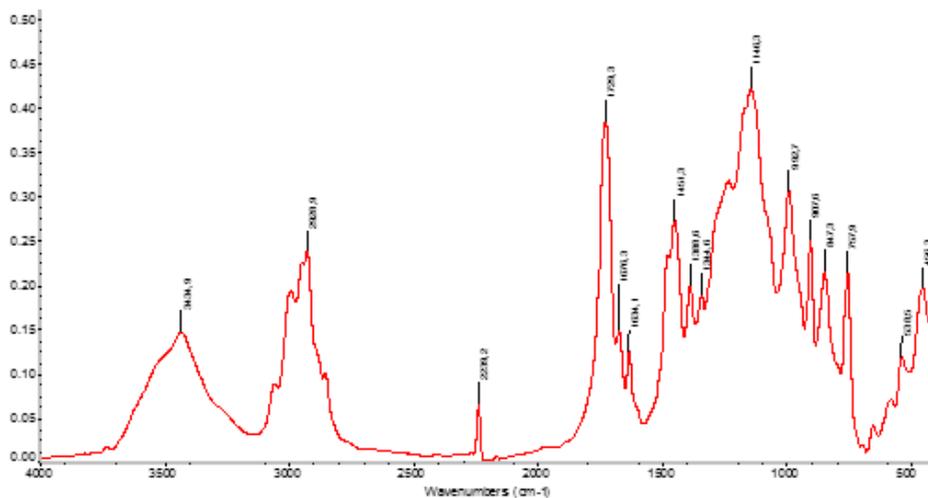


Рисунок 1 – ИК-спектр двойных сополимеров ГМА-АКН

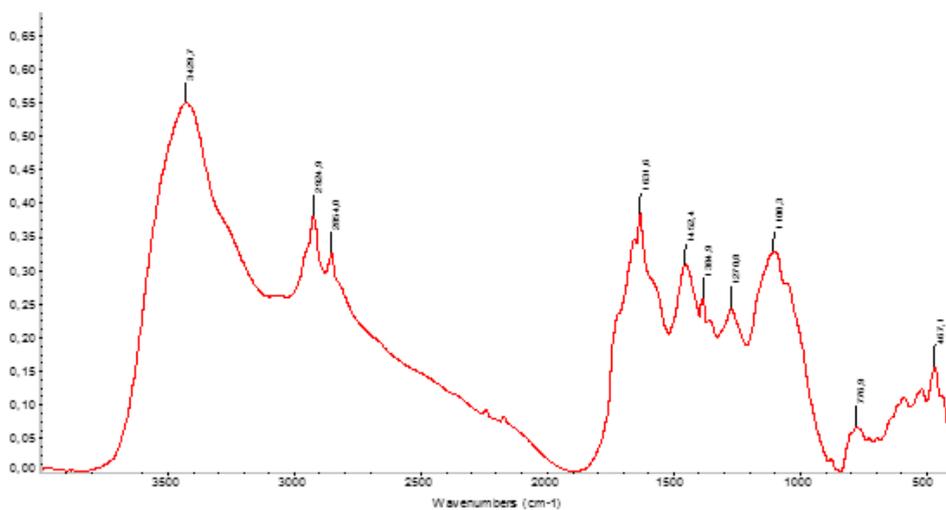


Рисунок 2 – ИК-спектр анионита (ГМА-АКН-ПЭИ)

Элементный состав анионита:

Найдено: С – 62,1, Н – 8,0, N – 12,3, О – 17,3 %.

Рассчитано: С – 61,9, Н – 7,9, N – 11,1 % О – 19,0 %.

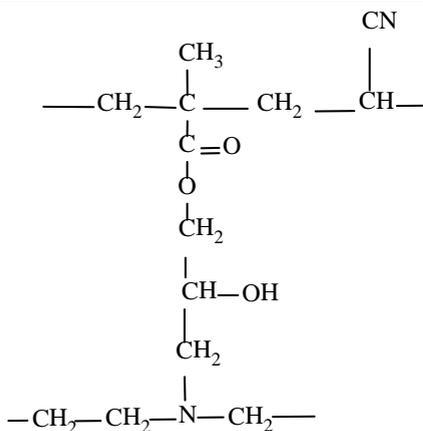


Рисунок 3 –
Предполагаемая структурная формула
тройного сополимера ГМА-АКН и
анионита их основе (ГМА-АКН)

С целью установления оптимальных условий синтеза сшитых полиэлектролитов исследовали влияние природы и концентрации реагирующих компонентов, температуры и продолжительности отверждения на свойства анионообменных полимеров.

Данные по влиянию соотношения сополимера (ГМА-АКН) и аминирующий агент (ПЭИ) (масс.ч.) (таблица 1) показывают, что статическая обменная емкость (СОЕ) и содержание азота в составе полимеров растут пропорционально увеличению содержания полиэтиленimina (ПЭИ) в исходной смеси.

Видно, что самые высокие показатели обменной емкости наблюдаются при массовом соотношении сополимер:ПЭИ, равном 1,0:6,0.

Таблица 1 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ анионита

№	Массовое соотношение Сополимер (ГМА-АКН) :ПЭИ	t, °C	Время, ч	Выход, %	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, (мг-экв/г)
1	1,0:0,5	90	8	76,3	2,5
2	1,0:1,0			76,4	3,0
3	1,0:2,0			78,0	4,5
4	1,0:4,0			78,2	5,9
5	1,0:6,0			85,0	7,7
6	1,0:8,0			77,0	6,0

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры и продолжительности отверждения на свойства сшитых полиэлектролитов. Видно (таблица 2, 3), что с повышением температуры и времени отверждения обменная емкость анионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы иона и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп молекулам низкомолекулярного электролита при ионном обмене.

Таблица 2 – Влияние температуры на СОЕ анионитов.

Анионит	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, (мг-экв/г) при температуре отверждения, °С				
	60	80	90	120	140
Сополимер:ПЭИ мас. соотн. (1:6)	4,05	5,10	7,70	6,13	5,53

Наиболее оптимальным режимом получения анионитов на основе сополимера ГМА-АКН-ПЭИ являются продолжительность 8 ч., при соотношении (1:6) и при температуре 90 °С.

Таблица 3 – Влияние продолжительности отверждения геля на СОЕ анионитов (t = 90°С)

Время, ч	2	5	8	10	12	24	48
СОЕ по 0,1н раствору NaOH, (мг-экв/г)	3,2	5,1	7,7	7,7	7,7	6,0	5,9

Таким образом, в результате научно-экспериментальной работы получен анионит с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе сополимеров эпоксиакрилатов для практического применения в области гидрометаллургии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бозорова Н.Х. Физико-химические свойства модифицированных сшитых сополимеров акрилонитрила // Молодой ученый. – 2014. – № 9. – С. 6-8.
- [2] Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е. Ионообменники с регулируемой проницаемостью на основе гомо- и сополимеров глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана. – 2004. – № 2. – С. 100-124.
- [3] Trakulsujaritchok T., Noiphom N., Tangtreamjitmun N., Saeeng R. Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption // Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – P. 5350-5362.
- [4] Metin Arslan. Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution // Fibers and Polymers. – 2010. – Vol. 11, Issue 3. – P. 325-330.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polyfunctional Anion Exchanger as Sorbent of Copper(II) and Vanadium(V) Ions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – P. 385-388.
- [6] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perhenate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allylglycidyl ether, and polyethyleneimine // Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 86. – P. 1545-1548.

REFERENCES

- [1] Bozorova N.H. Fiziko-himicheskie svojstva modificirovannyh sshityh sopolimerov akrilonitrila // Molodoj uchenyj. 2014. N 9. P. 6-8.
- [2] Chopabaeva N.N., Ergozhin E.E. Ionoobmenniki s reguliruemoj pronicaemost'yu na osnove gomo- i sopolimerov glicidilmetakrilata // Him. zhurn. Kazahstana. 2004. N 2. P. 100-124.
- [3] Trakulsujaritchok T., Noiphom N., Tangtreamjitmun, N. Saeeng R. Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption // Journal of Materials Science. 2001. Vol. 46. P. 5350-5362.
- [4] Metin Arslan. Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution // Fibers and Polymers. 2010. Vol. 11, Issue 3. P. 325-330.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polyfunctional Anion Exchanger as Sorbent of Copper(II) and Vanadium(V) Ions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. Vol. 75. P. 385-388.
- [6] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perchlorate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allylglycidyl ether, and polyethyleneimine // Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 86. P. 1545-1548.

Резюме

Е. Е. Ерғожин, Л. К. Ыбраймжанова, Н. Ә. Бектенов,
К. Х. Хақимболатова, Қ. А. Садықов, К. М. Қалмуратова

ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ, АКРИЛОНИТРИЛ ҚОС СОПОЛИМЕРІ
ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИННІҢ НЕГІЗІНДЕ
АНИОНИТ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Мақалада глицидилметакрилат пен акрилонитрилдің қос сополимерін полиэтиленимин мен аминдеу арқылы жаңа анионит алу әдісі қарастырылған. Оның физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Синтездің оңтайлы шарттары анықталып, аниониттің құрамы мен құрылымы ИК-спектроскопия және элементтік талдау әдістерімен зерттелді. Глицидилметакрилат (ГМА-АКН) сополимері негізінде алынған анионит гидрометаллургия процестерінде перспективалы болып табылады. Органикалық және бейорганикалық қосылыстардың күрделі молекулаларын бөлумен, шығарумен және тазартумен байланысты ион алмасу процестері үлкен иондар мен молекулаларды сіңіре алатын ион алмасу материалдарын құруды қажет етеді. Бұл өз кезегінде осындай сорбенттерді алудың тиімді әдістерін жасауға және олардың қасиеттерін зерттеуге, өндіріс технологиясын жетілдіруді және олардың ассортиментін кеңейтуді көздейтін зерттеулер жүргізуге қызығушылық тудырады.

Түйін сөздер: сорбент, анионит, глицидилметакрилат, полиэтиленимин, сополимер, сорбция, ион алмасуы.

Summary

E. E. Ergozhin, L. K. Ybraimzhanova, N. A. Bektenov,
K. Kh. Khakimbolatova, K. A. Sadykov, K. M. Kalmuratova

SYNTHESIS AND STUDY OF ANIONITE BASED ON DOUBLE COPOLYMER OF GLYCIDYL METHACRYLATE, ACRYLONITRILE AND POLYETHYLENIMINE

The article discusses a method for obtaining a new anionite by amination of a double copolymer of glycidyl methacrylate and acrylonitrile with polyethyleneimine. Its physical and chemical properties have been studied. The optimal synthesis conditions were determined, the composition and structure of the anionite were studied by IR spectroscopy and elemental analysis. Anion exchanger based on glycidyl methacrylate copolymer (GMA-ACN) is promising in hydrometallurgy processes. Ion exchange processes associated with the separation, isolation and purification of complex molecules of organic and inorganic compounds require the creation of ion exchange materials capable of absorbing large ions and molecules. This, in turn, arouses interest in the development of effective methods for the production of such sorbents and the study of their properties, research, providing for the improvement of production technology and expansion of their range.

Key words: sorbent, anion exchanger, glycidyl methacrylate, polyethyleneimine, copolymer, sorption, ion exchange.