

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»

2 (66)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

К. А. САДЫКОВ, Е. Е. ЕРГОЖИН, Н. А. БЕКТЕНОВ,
Б. К. КАЛИЕВА, К. М. КАЛМУРАТОВА, А. К. БАЙДУЛЛАЕВА

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

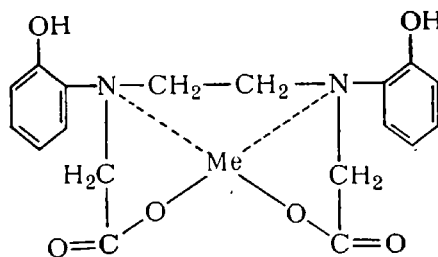
Аннотация. В лабораторных условиях синтезированы новые хелатообразующие ионообменные материалы на основе тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), стирола (Ст), акрилонитрила (АКН) и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита для практического применения. Предложенный способ синтеза обеспечивает получение новых комплексообразующих полиэлектролитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов и некоторых комплексонов с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области цветной металлургии.

Ключевые слова: хелатообразующие иониты, полиэлектролиты, комплексоны, сорбция, тяжелые металлы, ионный обмен.

Развитие производства и промышленности привело к значительному загрязнению почвенного покрова и гидросферы. Ионы тяжелых и токсичных металлов, особенно кадмий, ртуть, свинец, цинк, стронций, накапливаются в тканях растений.

В организм человека они поступают через пищу (загрязненные растения, овощи, фрукты, рыба, молоко, мясо) и отрицательно влияют на здоровье человека. Поэтому очистка промышленных сточных вод хелатообразующими ионообменными полимерами является одной из актуальных проблем сегодняшнего дня.

Одним из актуальных направлений в ионообменных технологиях является синтез, исследование и применение хелатообразующих ионообменных полимерных материалов с активными функциональными группами, способных образовывать прочные хелатные связи.



Одним из важных свойств хелатообразующих ионообменников является способность легко удерживать ионы различных металлов из-за наличия хелатообразующих активных групп в структуре, имеющей прочную связь как "клешня" [1-4].

Нами в лабораторных условиях синтезированы новые хелатообразующие ионообменные материалы на основе тройного сополимера глицидил-метакрилата (ГМА), стирола (Ст), акрилонитрила (АКН) и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита.

В качестве исходных продуктов использовали раствор сополимера ГМА и раствор оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимера проводили методом радикальной полимерзации в растворе ДМФА.

Содержание эпоксидных групп (ЭЧ, %) определяли по известным методикам [5]:

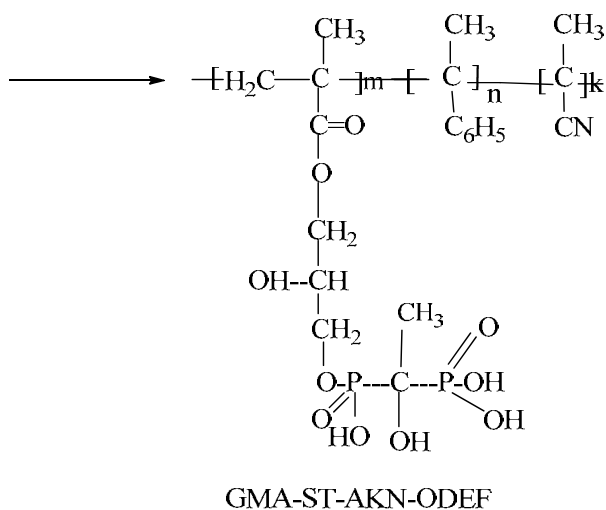
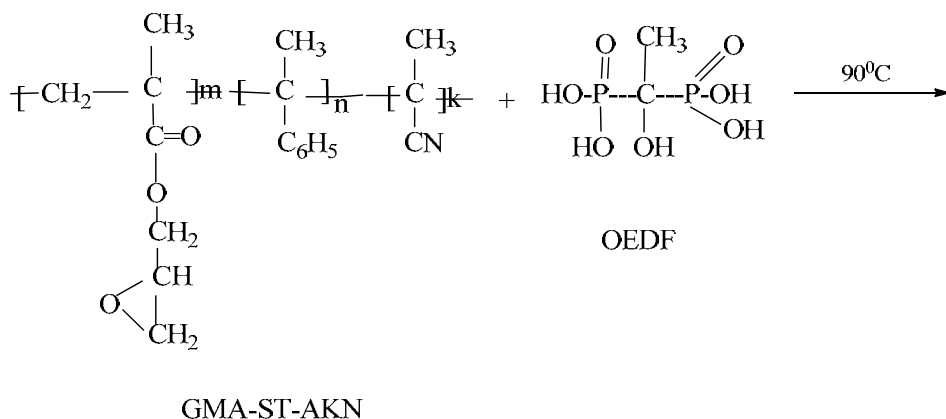
$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0043 \cdot K \cdot 100}{g},$$

где V_p – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование навески вещества, мл; K – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора NaOH; g – навеска вещества, г.

Конденсацию линейных и сшитых сополимеров ГМА-Ст-АКН с оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) проводили в среде органических растворителей (ДМФА). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, приливали 35%-кислоту (ОЭДФ) и постепенно прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 90 °С в течение 8-12 ч. После образования геля выгружали в фарфоровую чашку, отверждали в течение суток при (90-100) °С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул (0,25-1,00) мм [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез проводили по следующей схеме:



Структуру ионита ГМА-Ст -АКН: ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии, ИК-спектры в катионитов показывают наличие внутримолекулярной водородной связи между ОН-группами и атомами фосфора оксиэтилендифосфоновой кислоты. В области (850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075) см⁻¹, характерных для эпосигрупп, исчезают полосы их поглощения и появляются новые, соответствующие группам Р=О, Р-С (1267, 703 см⁻¹). (2249,5; 2350 см⁻¹).

В спектрах ионита на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН - ОЭДФ сохраняются полосы поглощения в области 2249,5 см⁻¹ которые соответствуют валентным колебаниям тройных связей цианидной группы -СN.

Для нахождения оптимальных условий синтеза исследовали влияние соотношения исходных реагентов, продолжительности и температуры процесса на свойства конечного продукта. Зависимость степени превращения фосфолированных сополимеров изучали по данным элементного анализа.

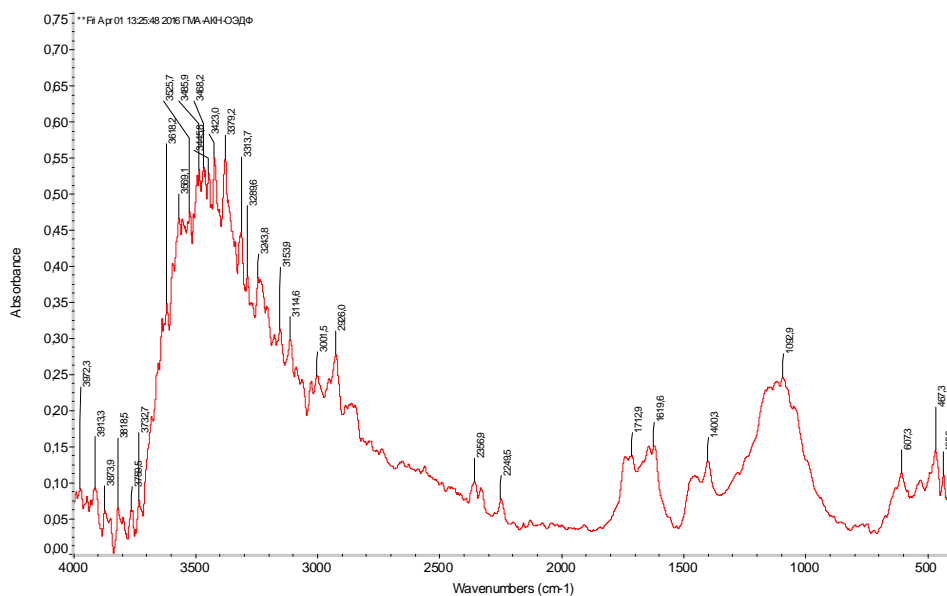


Рисунок 1 – ИК-спектр ионита на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН- ОЭДФ

Таблица 1 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих шитых ионитов на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН и ОЭДФ кислоты в зависимости от соотношения исходных компонентов

№	Массовое соотношение ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	T, °C	τ, ч	Выход η, %	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, мг-экв/г
1	1,0:1,0	90	8	90	2,90
2	2,0:1,0				3,15
3	3,0:1,0				4,22
4	4,0:1,0				3,81
5	1,0:2,0				2,36
6	1,0:3,0				2,15

Установлено (таблица 1), что во всех случаях с увеличением концентрации раствора сополимера в исходной смеси повышается обменная емкость ионита и достигает 4,22 мг-экв/г. Дальнейшее повышение концентрации раствора сополимера приводит к образованию растворимых или слабощитых ионитов, соответственно снижается СОЕ ионита до 3,81 мг-экв/г. Найдено, что увеличение содержания кислоты ОЭДФ в реакционной массе от 1,0 до 3,0 масс.ч. приводит к снижению статической обменной емкости до 2,15 мг-экв/г. Поэтому массовое соотношение исходных компонентов равное 3, 0:1,0 принято считать оптимальным.

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры отверждения на свойства шитых фосфорсо-

державших ионов. Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры статическая обменная емкость ионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп молекулами низкомолекулярного электролита при ионном обмене.

Таблица 2 – Изменение СОЕ фосфорсодержащего ионита от температуры отверждения (время отверждения 24 ч)

Ионит	СОЕ по 0,1 н раствору, NaOH мг-экв/г при температуре отверждения, °С			
	40	60	90	130
ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	1,70	2,10	4,22	3,56

Исследовали также влияние продолжительности отверждения на свойства сшитых фосфорсодержащих ионитов. Из таблицы 3 видно, что с повышением времени отверждения обменная емкость ионита не изменяется. Поэтому продолжительность отверждения ионита более 12 ч нецелесообразна.

Таблица 3 – Влияние продолжительности отверждения на статистическую обменную емкость фосфорсодержащего ионита на основе ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ

Ионит	СОЕ по 0,1 н раствору, NaOH мг-экв/г при температуре отверждения 90 °С, продолжительность, ч			
	6	8	12	48
ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	0,9	2,21	4,22	4,22

В результате исследования найдено, что наиболее оптимальным режимом отверждение ионитов на основе ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ является 12 ч при температуре отверждения 90 °С, при массовым соотношении сополимер:ОЭДФ 1:3. Статическая обменная емкость хелатообразующего ионита, полученного при этих условиях, равна 4,22 мг-экв/г.

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение новых хелатообразующих полиэлектролитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов и некоторых комплексонов с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области гидрометаллургии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы.: Изд-во Prints, 2010. – 164 с.
- [2] Неудачина А.В., Пестов, Баранова Н.В. [и др.]. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроscopicкого определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. – 2011. – № 2. – С. 238-250.

[3] Wasay S.A. Remediation of Soils Polluted by Heavy Metals using Salts of Organic Acids and Chelating Agents // Environmental Technology. – 1998. – Vol. 19. – P. 369-379.

[4] Eveliina Repo. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and / or DTPA as chelating agents // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 171. – P. 1071-1080.

[5] Горопшца А.И., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 415 с.

[6] Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.

Резюме

*К. А. Садыков, Е. Е. Ергожин, Н. А. Бектенов,
Б. К. Калиева, К. М. Калмуратова, А. К. Байдуллаева*

ЖАҢА ХЕЛАТТҮЗГІШ ПОЛИМЕРЛІ СОРБЕНТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Зертханалық жағдайда глицидилметакрилат (ГМА) сополимері, стирол (СТ), акрилонитрил (АКН) және комплексооксиэтилендифосфон қышқылы (ОЭДФ) негізіндегі жаңа хелаттүзгіш ионалмастырғыш материалдар алынды. Ионитті практикалық тұрғыда қолдану мақсатында оның физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, синтездің оңтайлы жағдайлары анықталды. Ұсынылып отырған алу тәсілі түсті металлургияда практикалық жағдайда қолданылатын эпоксиакрилатсополимерлері және кейбір комплексондар негізіндегі физика-химиялық қасиеттері жақсартылған жаңа комплекс түзуші полиэлектролиттер алуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші иониттер, полиэлектролиттер, комплексондар, ауыр металдар, ион алмасу.

Summary

*K. A. Sadykov, E. E. Ergozhin, N.A. Bektenov,
B. K. Kaliyeva, K. M. Khalmuratova, A. K. Baidullaeva*

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW CHELATING POLYMER SORBENTS

In the laboratory synthesized a new chelating ion-exchange materials based on ternary copolymer of glycidylmethacrylate (GMA), styrene (St), acrylonitrile (APC) and the chelating agent oxyethylidendiphosphonic acid (HEDP). Optimal conditions of synthesis and the physico-chemical properties of the ion exchanger for practical use. The proposed method of synthesis provides for the production of new complexing poly-electrolytes based on copolymers of epoxyacrylates and some complex on swith improved physical and chemical characteristics for practical application in the field of non-ferrous metallurgy.

Keywords: chelating ion exchangers, polyelectrolyte, chelating agents, sorption, heavy metals, ion exchange.