

УДК 541.183/49+544.726

Е. Е. ЕРГОЖИН¹, **Н. А. БЕКТЕНОВ**², **К. М. КАЛМУРАТОВА**^{1,*},
К. А. САДЫКОВ¹, **Г. Е. АБДРАЛИЕВА**¹, **Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА**¹

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

² Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Республика Казахстан.

*E-mail: kamshat.kalmuratova@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ

Аннотация. Изучены возможности получения новых хелатообразующих (комплексообразующих) ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА), трипропиленгликольдиакрилата (ТПГДА) и комплексона оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты. Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита. Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полиэлектролитов были проведены потенциометрические исследования, определено, что новые иониты имеют среднекислотный характер, а также относятся к полифункциональным ионитам. Структуру синтезированных ионитов ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, ГМА-ММА:ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Изучали влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов. Установлено, что повышение в исходной смеси количества оксиэтилендифосфоновой кислоты в реакционной смеси от 1,0 до 3,0 массовых частей приводит к возрастанию емкости от 4,3 до 6,2 мг-экв/г по ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, от 4,8 до 6,6 мг-экв/г по ГМА-ММА:ОЭДФ. Определение химической устойчивости ионитов показало, что полученные ионообменники достаточно инертны к химическим реагентам. Наиболее стабильным оказался катионит на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ при массовом соотношении 1:3. Степень потери емкости ионита, полученного на его основе, не превышает 9 % при обработке растворами кислот, щелочей, а при действии окислителей СОЕ практически не изменяется.

Ключевые слова: хелатообразующие сорбенты, комплексообразующие иониты, комплексоны, хелат, хелатные смолы, сополимеризация, ионный обмен, сорбент.

С развитием науки большое внимание исследователей уделяется проблеме создания новых ионообменных материалов с улучшенными свойствами и структурой на основе доступных реакционноспособных мономеров и олигомеров, содержащих активные комплексообразующие функциональные группы. В связи с этим интенсивно проводятся исследования в области

синтеза хелатообразующих (комплексообразующих) ионитов и их применения [1-2].

Простейшим и широко применяемыми представителями комплексонов являются иминодиуксусная кислота (ИДА) и некоторые фосфоросодержащие кислоты. Нитрилтриуксусная (НТА), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) и другие полиэтиленполиаминполиуксусные кислоты, а также оксиэтилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновые кислоты (НТФК), которые можно рассматривать как ее структурные аналоги [3].

Важным отличием хелатообразующих полимерных сорбентов от других типов сорбентов является наличие в матрице химических активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Эти группы могут быть введены в полимерную матрицу путем химических превращений или они образуются в процессе синтеза полимерного сорбента [4].

Комплексообразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени их однородности и пространственного расположения, наличия других функциональных групп. В связи с этим механизм взаимодействия комплексообразующих сорбентов во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным. Можно условно определить хелатообразующие сорбенты как органические полимерные соединения, содержащие группы, которые в соответствии с химической природой активных групп и их геометрическими и координационными возможностями могут образовывать хелатные комплексы при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе [5-7].

В результате разработаны новые способы получения комплексонов нового класса экологически безопасных и биологически активных, являющихся производными янтарной кислоты, которые позволят избежать загрязнения окружающей среды, являются безопасными и малозатратными [8].

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств хелатообразующих ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата и комплексона – оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты.

Нами изучены возможности получения комплексообразующих ионитов на основе двойного и тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА), трипропиленгликольдиакрилата (ТПГДА) и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найденены оптимальные условия синтеза, изучены физико-химические свойства ионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза ионитов. Конденсацию линейных и сшитых сополимеров ГМА-ММА и ГМА-ТПГДА-ММА с оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты проводили в среде органического растворителя (ДМФА). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, приливали 30-35 % – кислоту (ОЭДФ) и постепенно

прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 80 °С в течение 4 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. Иониты многократно промывали растворителем, экстрагировали в аппарате Сокслета метиловым спиртом для удаления непрореагировавших веществ, сушили до постоянного веса под вакуумом при (25-30) °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование хелатообразующих ионитов с улучшенными физико-химическими свойствами путем полимераналогичных превращений тройных (ГМА-ТПГДА-ММА) и двойных (ГМА-ММА) сополимеров ГМА с ОЭДФ предположительно происходит следующим образом (рисунок 1).

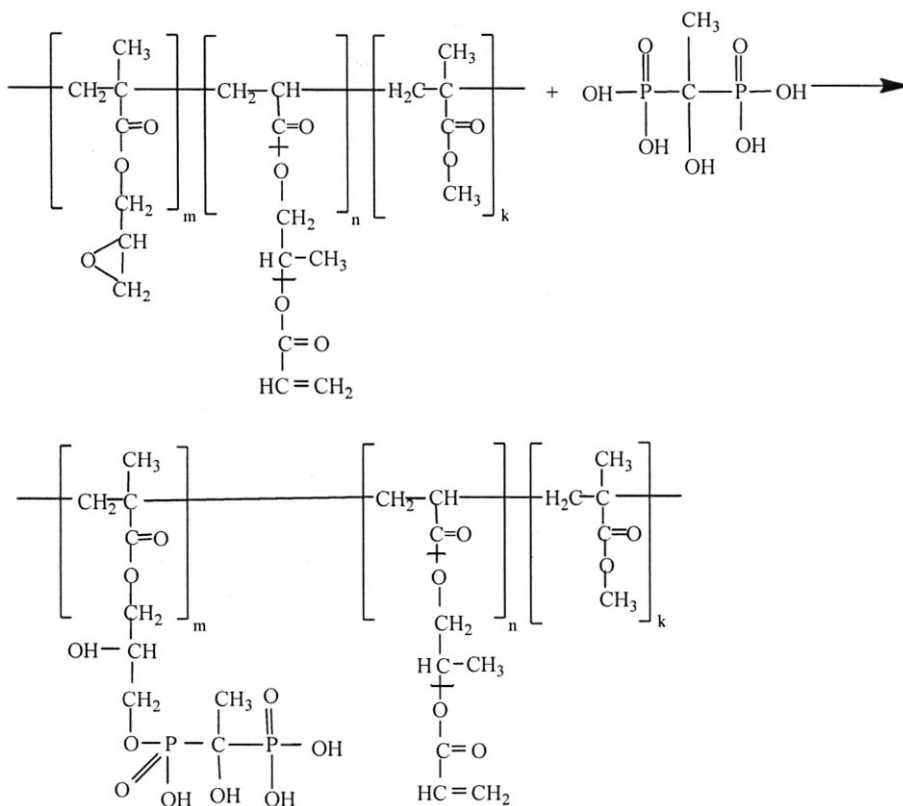


Рисунок 1, а – Предполагаемая структурная формула ионитов на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА-ОЭДФ

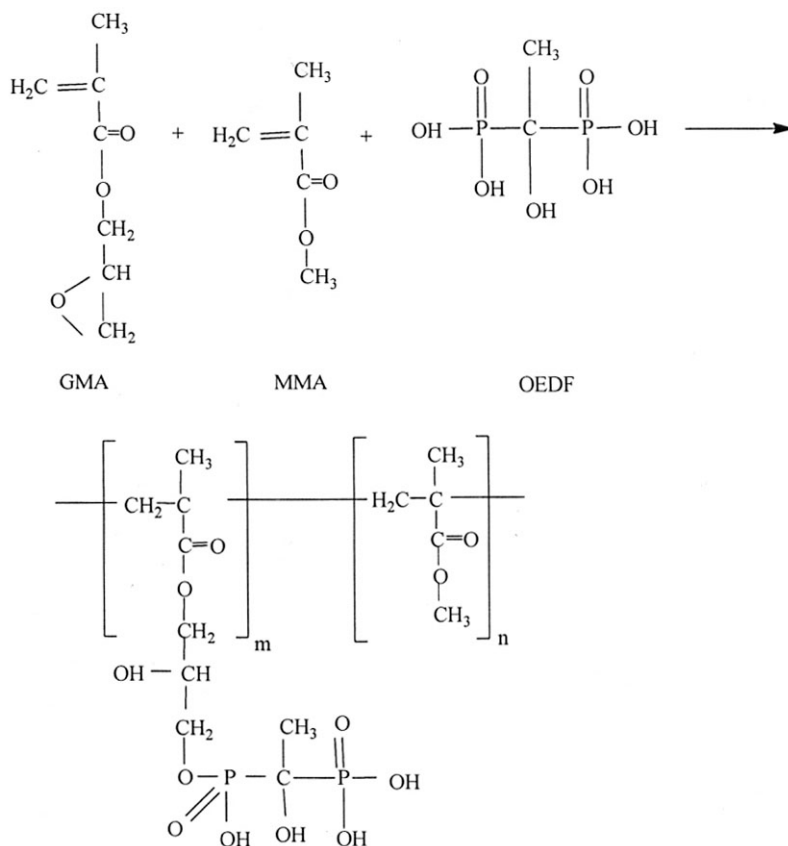


Рисунок 1, б – Предполагаемая структурная формула ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА-ОЭДФ

Для установления оптимальных условий синтеза хелатообразующих ионитов на основе двойного и тройного сополимеров ГМА-ММА и ГМА-ТПГДА-ММА с оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) изучали влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов (таблицы 1-3). Установлено, (таблицы 1, 2), что во всех случаях с увеличением концентрации сополимера (ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА) в исходной смеси повышается обменная емкость ионитов. Например, увеличение содержания ОЭДФ в реакционной массе от 1,0 до 3,0 масс.ч. приводит к росту статической обменной емкости от 4,82 мг-экв/г до 6,62 мг-экв/г. Дальнейшее повышение содержания кислоты приводит к образованию растворимых или слабосшитых ионитов. Поэтому в дальнейших исследованиях количество ОЭДФ брали в вышеуказанных пределах, которые дают химически стойкие и механически прочные иониты.

Таблица 1 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих сшитых ионитов на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА в зависимости от соотношения исходных компонентов

№	Массовое соотношение ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ	t, °C	τ, ч	Выход η, %	СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г
1	1,0:1,0	80	24	78,3	4,6
2	1,0:2,0			78,0	5,4
3	1,0:3,0			78,1	6,2
4	2,0:1,0			78,0	4,3

Таблица 2 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА в зависимости от соотношения исходных компонентов

№	Массовое соотношение ГМА-ММА: ОЭДФ	t, °C	τ, ч	Выход η, %	СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г
1	1,0:1,0	80	24	77,8	4,8
2	1,0:2,0			77,2	5,6
3	1,0:3,0			77,2	6,6

Таблица 3 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих ионитов от температуры отверждения (время отверждения 24 ч)

Иониты	СОЕ по 0,1 н раствору HCl мг-экв/г при температуре отверждения, °C			
	60	80	100	120
ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ	4,5	6,2	5,9	5,3
ГМА-ММА: ОЭДФ	3,8	6,5	6,2	5,3

Таблица 4 – Влияние продолжительности отверждения на статистическую обменную емкость фосфорсодержащих ионитов на основе ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ и ГМА-ММА: ОЭДФ

Иониты	СОЕ по 0,1 н раствору HCl мг-экв/г при температуре отверждения 90 °C, продолжительность, ч			
	8	12	24	48
ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ	4,4	5,1	5,9	5,3
ГМА-ММА: ОЭДФ	3,8	6,1	6,3	6,2

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры и продолжительности отверждения на свойства сшитых фосфорсодержащих полиэлектролитов. Видно (таблицы 3, 4), что с повышением температуры и времени отверждения обменная емкость ионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп при ионном

обмене. Наиболее оптимальным режимом получения ионитов на основе ГМА-ММА:ОЭДФ и ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ является $\tau - 24$ ч, соотношение (1:3), при температуре 80°C .

Структуру синтезированных ионитов ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, ГМА-ММА:ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

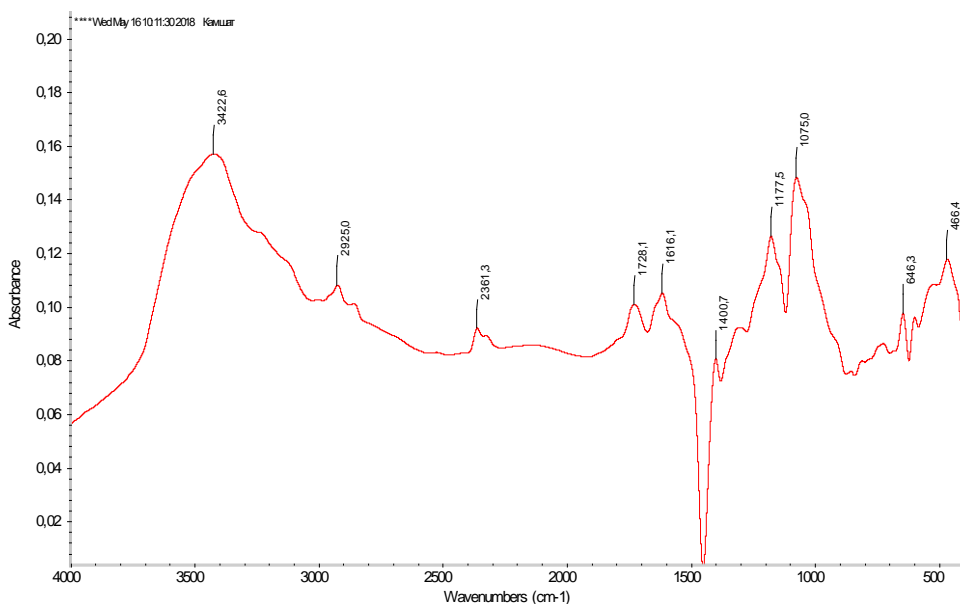


Рисунок 2 – ИК-спектр ионита на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА и ОЭДФ

Отнесение частот поглощения в спектрах ионитов выполнено на основании данных ИК-спектров исходных веществ (ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА, ОЭДФ). В результате синтеза катионитов на основе тройных сополимеров ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА и ОЭДФ в спектрах (рисунки 2, 3) ионитов исчезают полосы поглощения при $(850, 912, 1000, 1250, 3012$ и $3075\text{ см}^{-1})$, характерные для эпоксигрупп и появляются новые, соответствующие фосфорсодержащим группам $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{C}$ ($1177,5\text{ см}^{-1}$, $646,3\text{ см}^{-1}$). Данные ИК-спектра катионитов подтвердили наличие внутримолекулярной водородной связи между OH -группой и атомами фосфора оксиэтилендифосфоновой кислоты.

Кислотно-основные свойства синтезированного ионита на основе двойного сополимера ГМА-ММА и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) исследовали методом потенциометрического титрования (рисунок 4). Наличие двух перегибов на кривых титрования полученного нового ионита свидетельствует о среднекислотном характере, а также указывает их полифункциональность.

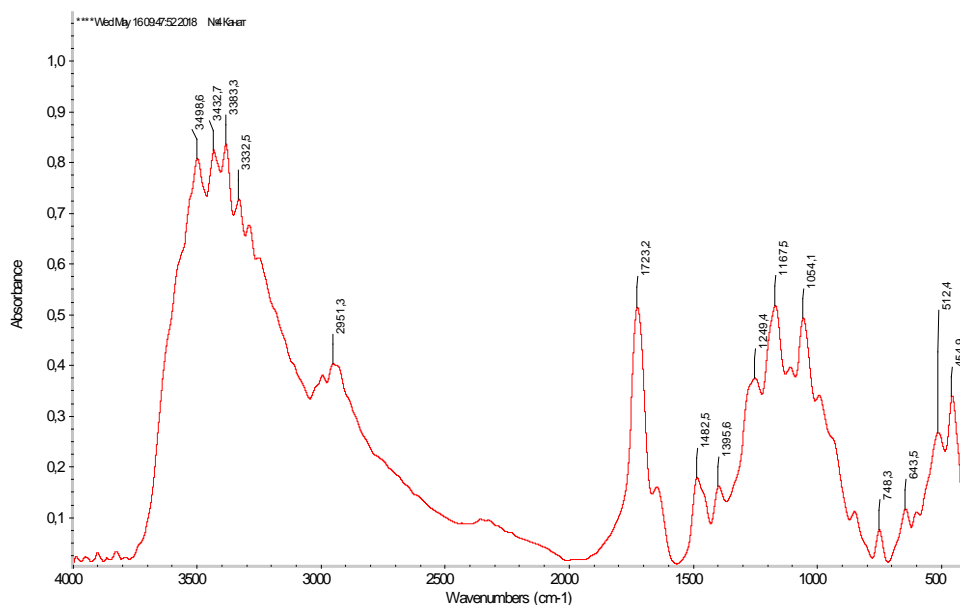


Рисунок 3 – ИК-спектр ионита на основе двойного сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ

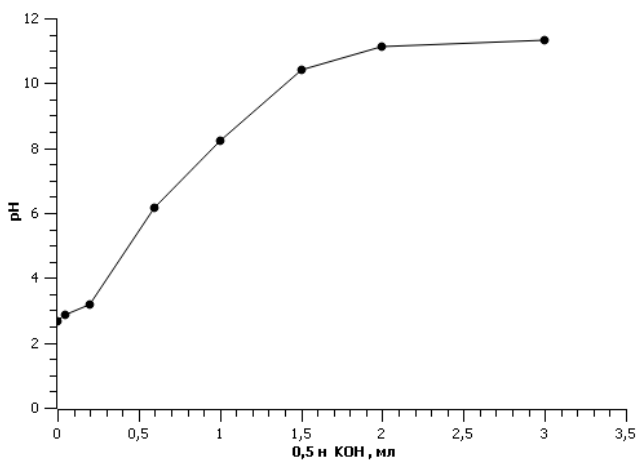


Рисунок 4 – Кривые потенциметрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали (таблица 5), что полученные ионообменники достаточно инертны к химическим реагентам. Наиболее стабильным оказался катионит на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ при массовом соотношении 1:3. Степень потери емкости ионита, полученного на его основе не превышает 9 % при обработке растворами кислот, щелочей, а при действии окислителей СОЕ практически не изменяется.

Таблица 5 – Химическая устойчивость фосфорсодержащих ионообменников

Иониты	СОЕ _{исх} , мг-экв/г	Химическая устойчивость, %			
		10 % раствор H ₂ O ₂	1 н. раствор HNO ₃	5н. раствор NaOH	5 н. раствор H ₂ SO ₄
ГМА-ТПГДА-ММА: ОЭДФ, масс.ч.1,0:3,0	6,2	93,3	94,0	93,8	94,0
ГМА-ММА:ОЭДФмасс.ч. 1,0:3,0	6,6	91,0	90,0	91,5	91,6

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение фосфорсодержащих новых комплексообразующих ионитов на основе двойного (ГМА-ММА) и тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА-ТПГДА-ММА), и комплексона – оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области гидрометаллургии электрохимической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калмуратова К.М., Абдралиева Г.Е., Садыков К.А. Синтез, свойства и применение фосфорнокислых катионитов // Химический журнал Казахстана. 2014. № 3. – С. 31-35.

[2] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.Ә. Эпоксиметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекс түзгіш ионалмастырғыштар. – Алматы, 2019. – 232 б.

[3] Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417 с.

[4] Оскотская Э.Р. Полимерные хелатообразующие сорбенты на полистирольной матрице в анализе природных и технических объектов: Дис. ... док. хим. наук. – М., 2006. – 330 с.

[5] Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Вестник Бурятского государственного университета. 2014. – № 3. С. 99-102.

[6] Дегтярева О.А. Исследование и применение полимерных хелатных сорбентов в анализе природных и технических объектов (горные породы, стали, сплавы) на содержание титана, циркония, теория: Дис. ... кан. хим. наук. М., 2011. – 147 с.

[7] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Arup K. et al. Sorption of ions strontium with new complex – forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. – 2018. – Vol. 1, No. 427. – P. 6-11.

[8] Копич Н.И., Никольский В.М. Использование биологически разлагаемых комплексонов в качестве экологической альтернативы классическим комплексонам // Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013 г. – 94 с.

REFERENCES

[1] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Kalmuratova K.M., Abdraliev G.E., Sadykov K.A. Synthesis, properties and application of phosphate cation exchangers // Chemical journal of Kazakhstan. 2014. No. 3. P. 31-35.

[2] Ergozhin E.E., Bektenov N.A. Complex ion-forming substitutes based on epoxy methacrylate copolymers. Almaty: – 2019. 232 p.

[3] Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. Complexons. M.: Chemistry, 1970. 417 p.

[4] Oskotskaya E.R. Polymer chelating sorbents on a polystyrene matrix in the analysis of natural and technical objects: Dis. ... doc. chem. sciences. M., 2006. 330 p.

[5] Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Bulletin of the Buryat State University. 2014. No. 3. P. 99-102.

[6] Degtyareva O.A. Research and application of polymer chelated sorbents in the analysis of natural and technical objects (rocks, steels, alloys) for the content of titanium, zirconium, thorium: Dis. ... can. chem. sciences. M., 2011. 147 p.

[7] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Arup K. et al. Sorption of ions strontium with new complex – forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. 2018. Vol. 1, No. 427. P. 6-11.

[8] Kopich N.I., Nikolsky V.M. The use of biodegradable chelators as an ecological alternative to classical chelators // Collection of materials of the III All-Russian conference with international participation. "Topical issues of chemical technology and environmental protection." Novocheboksarsk, November 21-22, 2013. 94 p.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Н. А. Бектенов, К. М. Калмуратова,
К. А. Садыков, Г. Е. Абдралиева, Ж. Н. Кайнарбаева

ЭПОКСИАКРИЛАТТАР СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ХЕЛАТТУЗУШІ ИОНИТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Глицидилметакрилат (ГМА), метилметакрилат (ММА), трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) және оксиэтилендифосфон қышқылы (ОЭДФ) сополимерлері негізінде жаңа хелат түзуші (комплектүзуші) иониттерді алу мүмкіндіктері зерттелді. Синтездің оңтайлы шарттары табылды және иониттің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Синтезделген полиэлектролиттердің қышқылдық-негіздік қасиеттерін бағалау үшін потенциометриялық зерттеулер жүргізілді, жаңа иониттердің орташа қышқылдық сипаты бар, сонымен қатар полифункционалды иониттерге жататындығы анықталды. ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ және ГМА-ММА:ОЭДФ синтезделген иониттердің құрылымы ИҚ-спектроскопия және элементтік талдау әдісімен орнатылды.

Иониттердің статикалық алмасу сыйымдылығына бастапқы әрекеттесуші компоненттердің массалық қатынасы, температурасы мен процестің ұзақтығының әсері зерттелді. Реакция қоспасындағы оксиэтилендифосфон қышқылы мөлшерінің 1,0-ден 3,0 массалық бөлікке дейін артуы ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ бойынша 4,3 мг-экв/г-дан 6,2 мг-экв/г-ға дейін, ГМА-ММА:ОЭДФ бойынша 4,8 мг-экв/г-дан 6,6 мг-экв/г-ға дейін ұлғаюына әкелетіні анықталды. Алынған ион алмастырғыштардың химиялық тұрақтылық бойынша химиялық реактивтерге инертті екенін көрсетті. ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ 1:3 массалық қатынасындағыүштік сополимер негізіндегі катионит ең тұрақты болып шықты. Оның негізінде алынған ионит сыйымдылығының жоғалу дәрежесі қышқылдардың, сілтілердің ерітінділерімен өңделген кезде 9% аспайды, ал САС тотықтырғыштарының әсерінен іс жүзінде өзгермейді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші сорбенттер, комплекстүзуші иониттер, комплексондар, хелат, хелатты шәйірлер, сополимерлену, ион алмасу, сорбент.

Summary

E. E. Ergozhin, N. A. Bektenov, K. M. Kalmuratova,
K. A. Sadykov, G. E. Abdralieva, Zh. N. Kainarbaeva

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE CHELATING ION EXCHANGERS BASED ON COPOLYMERS OF EPOXYACRYLATE

The possibilities of obtaining new chelating (complexing) ion exchangers based on copolymers of glycidyl methacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA), tripropylene

glycol diacrylate (TPGDA), and oxyethylenediphosphonic acid complexone (OEDP) were studied. The optimal synthesis conditions and studied the physicochemical properties of the resin. To assess the acid-base properties of the synthesized polyelectrolytes, potentiometric studies were carried out, it was determined that the new ion exchangers have a medium acid character, and also belong to polyfunctional ion exchangers. The structure of the synthesized ion exchangers GMA-TPGDA-MMA: OEDP, GMA-MMA: OEDP was established by IR spectroscopy and elemental analysis.

Studied the influence of the ratio of the initial reacting components, temperature and duration of the process on the static exchange capacity of ion exchangers. It was found that an increase in the amount of oxyethylenediphosphonic acid in the initial mixture in the reaction mixture from 1.0 to 3.0 mass parts leads to an increase in the capacity from 4.3 mEq / g to 6.2 mEq / g according to GMA-TPGDA- MMA: HEDP, from 4.8 mEq / g to 6.6 mEq / g according to GMA-MMA: HEDP. The chemical stability of the ion exchangers showed that the obtained ion exchangers are quite inert to chemical reagents. The most stable was the cation exchanger based on the ternary copolymer GMA-TPGDA-MMA: HEDP with a mass ratio of 1: 3. The degree of loss of capacity of the ion exchanger, obtained on its basis, does not exceed 9% when treated with solutions of acids, alkalis, and under the action of oxidizing agents, SEC practically does not change.

Keywords: chelating resins, chelate, chelating sorbents, copolymerization, ion exchange sorbent.

Information about authors:

<i>Ergozhin Edil Ergozhaevich</i>	Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laureate of the State Prize of the Kazakh SSR in the field of science and technology, Honored Scientist, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Honored Inventor of the Republic of Kazakhstan; https://orcid.org/0000-0002-5959-6502
<i>Bektenov N. A.</i>	D.ch.s., professor, Kazakh National Pedagogical University after Abai, Almaty, Kazakhstan; bekten_1954@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0003-1427-438X
<i>Kalmuratova Kamshat Mukhtarovna</i>	Researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", Master of Chemical Science, Almaty, Kazakhstan; kamshat.kalmuratova@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8236-9885
<i>Sadykov Kanat A.</i>	Researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", doctoral student, Kazakh National Pedagogical University after Abai, Almaty, Kazakhstan; kanat.sadykov.80@bk.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8931-7973
<i>Abdralievna Gulzhan Endikhanovna</i>	Engineer of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", doctoral student, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan; gulzhan.1603@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8931-7973
<i>Kainarbayeva Zhaniya Nurbekovna</i>	Junior researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", Master of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan; zhaniya_90nk@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-7500-1097