

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»

1 (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ¹, З. Б. МАЛИМБАЕВА², И. С. САПАРБЕКОВА²,
Р. Г. КОНДАУРОВ¹, А. М. ИМАНФАЗЫ¹, О. В. СУБЕРЛЯК³

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

²Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан;

³Национальный университет «Львовская политехника», Львов, Украина

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕОДИМА ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Аннотация. Для прогнозирования сорбционной способности и селективности гидрогелей было исследовано влияние взаимной активации полимерных сеток в интергелевой системе. В качестве объекта выбрана интергелевая система гидрогель полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП), которая изучалась на расстоянии через объем растворителя в отсутствие непосредственного контакта между полимерными сетками. Интергелевые системы были исследованы методами измерения электропроводности, pH и гравиметрии, а также изучена взаимная активация ионов Nd^{3+} с интергелевой системой в водной среде.

Установлено, что в результате дистанционного взаимодействия изучаемых гидрогелей происходит их взаимная активация, приводящая к значительному изменению их электрохимических и конформационных свойств. При определенных соотношениях кислотных и основных гидрогелей наблюдается значительный рост сорбции ионов неодима по сравнению с исходными гидрогелями. Эти результаты указывают на возникновение ионизованных структур с оптимальной конформацией, обеспечивающими оптимальное лигандное окружение вокруг ионов неодима.

Ключевые слова: интергелевые системы, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, гидрогели, дистанционное взаимодействие, ионы Nd^{3+} , сорбция, десорбция.

Введение. Ранние работы, посвященные исследованию интергелевых систем, показали, что взаимная активация гидрогелей существенно влияет на изменение электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств [1-3]. Обнаружено, что высокая сорбционная способность по отношению к ионам низкомолекулярных солей наблюдается у гидрогелей, входящих в состав интергелевых систем [3-6]. Полученные результаты могут быть объяснены образованием некомпенсированных зарядов у межзвучных звеньев отдельных гидрогелей в результате их взаимной активации. Для проверки данного предположения необходимо изучить взаимодействие между двумя гидрогелями в водном растворе соли. В связи с этим цель настоящей работы – исследование электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств интергелевой системы, состоящей из гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина, по отношению к ионам неодима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения удельной электропроводности растворов был использован кондуктометр «МАРК-603» (Россия), концентрацию ионов водорода определяли на рН – метре Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу определяли на аналитических электронных весах SHIMADZU AY220 (Япония). Концентрацию ионов Nd^{3+} определяли на атомно-абсорбционной спектрофотометре AA240 “Varian, Inc. Scientific Instruments” (Австралия).

Материалы. Исследования проводились в водном растворе б-водного нитрата неодима ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Гидрогели полиакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бис-акрил-амида и окислительно-восстановительной системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водной среде. Был использован гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом.

Электрохимические исследования. Эксперименты проводили при комнатной температуре в таком порядке: каждый гидрогель в сухом виде помещали в отдельные сетки, поры которых проницаемы для низкомолекулярных ионов и молекул, но непроницаемы для дисперсии гидрогелей. Затем сетки с сухими гидрогелями помещали в стаканы с растворами нитрата неодима. Электропроводность и рН надгелевой жидкости определяли в присутствии гидрогелей в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимной активации гидрогелей гПМАК и гП4ВП в интергелевой системе. Присутствие интергелевой системы в водном растворе б-водного нитрата неодима приводит к протеканию различных процессов, влияющих на электрохимическое равновесие в растворе.

На рисунке 1 представлена зависимость электропроводности растворов от мольных соотношений гПМАК:гП4ВП во времени.

Высокие значения электропроводности в точке максимума указывают на высокие концентрации носителей зарядов. В данном случае это могут быть ионы H^+ в водной среде, концентрация которых зависит от степени диссоциации карбоксильных групп. Однако в системе присутствует полиоснование гидрогель поли-4-винилпиридина, которое может легко присоединить H^+ ионы и переходит в заряженное состояние. Этот процесс должен привести к снижению концентрации ионизованных частиц а растворе. Характер изменения электропроводности для разных соотношений различается. С ростом времени контакта с раствором соли появляются области минимальной электропроводности. После одного часа становится заметным минимум при соотношении гидрогелей 4:2, также минимум наблюдается только в присутствии полиоснование (соотношение 0:6). При 3,5 ч дистанционного взаимодействия наблюдаются максимумы при соотношении 5:1, и когда в системе присутствует только индивидуальный

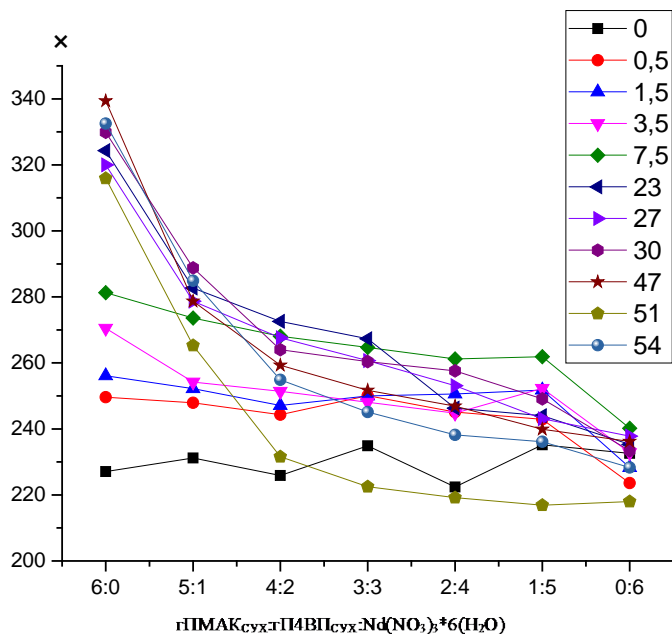


Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности от мольного соотношения гидрогелей от времени

гидрогель полиметакриловой кислоты (соотношение 6:0). После 24 ч наблюдается снижение электропроводности с сильно выраженным минимумом в присутствии индивидуального гидрогеля поли-4-винилпиридина (соотношение 0:6).

Для подробного объяснения низких значений электропроводности необходима рассмотреть процесс ионизации и диссоциации гидрогелей. В процессе диссоциации карбоксильной группы образуется протон, дальнейшее связывание которого осуществляется гетероатомом азота винилпиридина. Это главная причина низкой электропроводности. Происходит также ионизация карбоксильных групп, а затем их диссоциация на карбоксилат анионы – COO^- и ионы водорода H^+ . При диссоциации карбоксильной группы и молекул воды образуются H^+ и OH^- ионы. Идет ионизация катионного гидрогеля поли-4-винилпиридина за счет связывания протонов. А ионизированная карбоксильная группа гидрогеля полиметакриловой кислоты присоединяет ионы неодима.

На рисунке 2 представлена зависимость pH водных растворов неодима в присутствии интергелевой системы гПМАК – гП4ВП от мольных соотношений гидрогелей во времени.

По мере преобладания поликислоты наблюдается увеличение концентрации ионов водорода со временем. С ростом доли полиоснования pH раствора постепенно увеличивается, смещаясь к максимуму, который проявляется в присутствии индивидуального основного гидрогеля (соот-

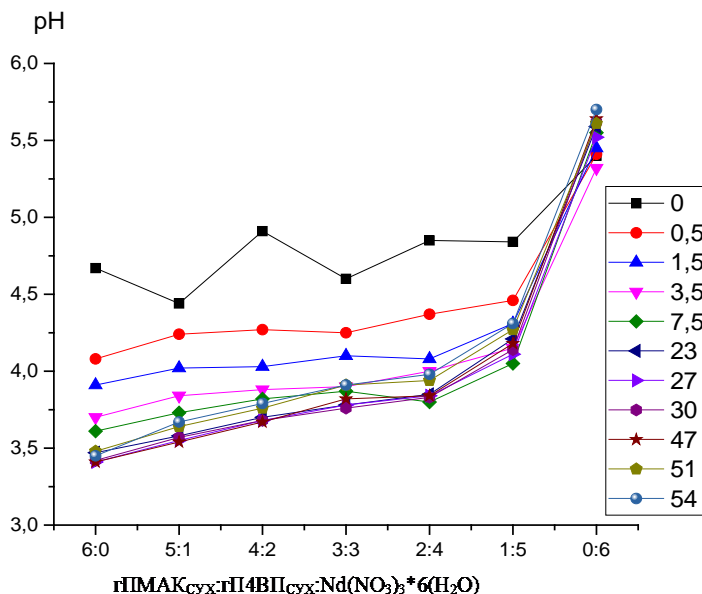


Рисунок 2 – Зависимость pH от мольного соотношения гидрогелей от времени

ношение 0:6). Высокие значения pH при соотношениях 1:5 и 0:6 указывают на то, что в растворе преобладают гидроксил ионы. Это возможно в случае протекания реакции, при которой в раствор выделяются гидроксильные анионы, параллельно с ней протекает другая реакция, в результате чего свободный протон связывается с пиридиновым кольцом и концентрация положительно заряженных ионов в растворе резко снижается.

При соотношениях 6:0, 5:1 мы наблюдаем высокие концентрации H^+ ионов. Это обусловлено тем, что гидроксильные ионы нейтрализуются протонами и из-за более умеренной степени диссоциации карбоксильных групп в растворе сохраняется высокая концентрация положительных ионов.

Рисунок 3 отражает изменение концентрации ионов неодима при его сорбции интергелевой системой гПМАК:гП4ВП.

Вначале во всех соотношениях наблюдаем, что количество ионов неодима в растворе высокое. Как видно из рисунка, по сравнению с соотношением, когда в растворе присутствуют только полиоснование (соотношения 0:6), соотношения, при которых в растворе находятся 2 гидрогеля, обладают гораздо большей сорбционной способностью. Гораздо более высока степень извлечения Nd^{3+} ионов при соотношениях 5:1 и 4:2. Причем, наибольшая сорбция происходит при соотношении гПМАК:гП4ВП = 4:2 после 54 ч взаимодействия. Это связано с тем, что при данном соотношении гидрогели полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина находятся в высокоионизованном состоянии благодаря взаимной активации гидрогелей в интергелевых системах.

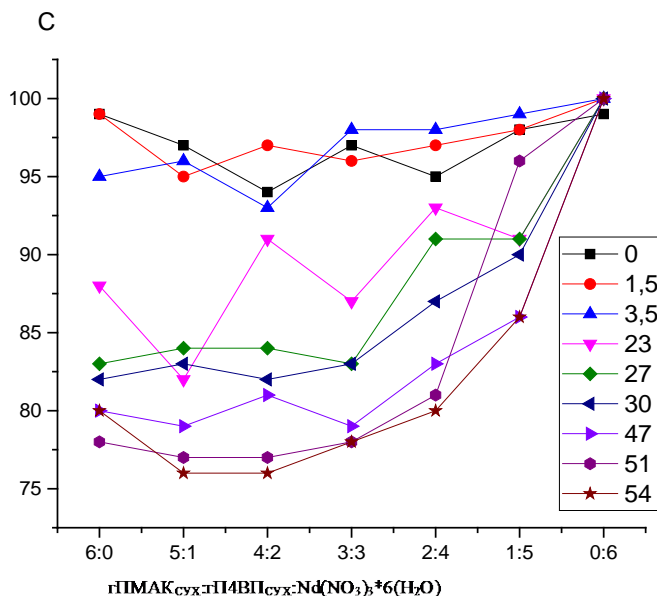


Рисунок 3 – Зависимость концентрации ионов неодима от мольного соотношения гидрогелей в интергелевой системе гПМАК:гП4ВП в среде 6-водного нитрата неодима

Для оценки суммарной степени сорбции неактивированных гидрогелей вклад каждого гидрогеля в сорбцию определяли исходя из сорбционных активностей при 6:0, 0:6 молей для ПМАК:П4ВП. Соответственно для этого значения сорбции при 6:0 моль делили на 6 и определяли сорбции для 1-го моля, далее это значение умножили на 1, 2, 3, 4, 5 молей. Точно такие же расчеты проводили для П4ВП и определенные значения для двух сорбентов суммировали в соответствии с мольными соотношениями в интергелевых системах. Далее определяли рост активности интергелевой системы в процентах относительно кислотных гидрогелей полиметакриловой кислоты и суммарной сорбции неактивированных гидрогелей.

Рост степени сорбции интергелевой системы относительно кислотных гидрогелей при 6:0 моль составил 49,1%, а относительно суммы сорбции неактивированных составил 119,5%. Эти результаты свидетельствуют о том что взаимная активация гидрогелей при их дистанционном взаимодействии играет важную роль при активации функциональных групп и степени сорбции ионов неодима.

Выводы.

1. Используемые для исследования интергелевых систем физико-химические методы указывают на наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями гПМАК:гП4ВП.

2. В результате дистанционного взаимодействия происходит дополнительная активация гидрогелей, заключающаяся в том, что межузловые цепи приобретают дополнительный заряд без противоионов.

Сравнение сорбционной активности интергелевых систем с суммарной активностью исходных неактивированных компонентов (расчетные и экспериментальные данные)

Наименование системы Время отбора проб	Концентрация ионов неодима (Nd^{3+}), мг/л	
	0,5 ч	7,5 ч
ПМАК _{исх} 6:0	3,6	11
ПМАК:П4ВП 5:1	0	12
ПМАК:П4ВП 4:2	4	16,3
ПМАК:П4ВП 3:3	3,9	16,4
ПМАК:П4ВП 2:4	0	14
ПМАК:П4ВП 1:5	0	4,2
П4ВП _{исх} 0:6	3	4
ПМАК _{исх} 5:0 (эксперимент. данные)	3	9,15
П4ВП _{исх} 0:1 (эксперимент. данные)	0,5	0,66
ПМАК _{исх} 4:0 (эксперимент. данные)	2,4	7,32
П4ВП _{исх} 0:2 (эксперимент. данные)	1	1,32
ПМАК _{исх} 3:0 (эксперимент. данные)	1,8	5,49
П4ВП _{исх} 0:3 (эксперимент. данные)	1,5	1,98
ПМАК _{исх} 2:0 (эксперимент. данные)	1,2	3,66
П4ВП _{исх} 0:4 (эксперимент. данные)	2	2,64
ПМАК _{исх} 1:0 (эксперимент. данные)	0,6	1,83
П4ВП _{исх} 0:5 (эксперимент. данные)	2,5	3,3
Сумма экспериментальных данных 5:1	3,5	9,81
Сумма экспериментальных данных 4:2	3,4	8,64
Сумма экспериментальных данных 3:3	3,3	7,47
Сумма экспериментальных данных 2:4	3,2	6,3
Сумма экспериментальных данных 1:5	3,1	5,13
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 5:1(расчетные данные)	0%	22,3%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 4:2 (расчетные данные)	17,64%	88,6%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 3:3 (расчетные данные)	18,2%	119,5%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 2:4 (расчетные данные)	0%	122,2%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 1:5 (расчетные данные)	0%	1,8%

3. Дистанционное взаимодействие приводит к конформационному изменению межзловых цепей у обоих гидрогелей, что приводит к их набуханию.

4. Значительный рост сорбционной активности интергелевых систем в пределах соотношений гПМАК:гП4ВП=3:3–2:4 по сравнению с исходными гидрогелями ПМАК и П4ВП подтвердили расчеты, полученные на основании расчетных данных по изучению сорбционных свойств.

Работа выполнена при финансировании КН МОН РК (проекты АР05131302 и АР05131451).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem.Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, № 3. – P. 265-269.

[2] Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г. Влияние взаимной активации гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина на сорбционную способность интергелевой системы по отношению к ионам лантана // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 128-135.

[3] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. – Tbilisi, 2013. – P. 191-196.

[4] Jumadilov T.K. // Proceedings of the International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology”. – Kaunas, 2014. – P. 226.

[5] Алимбекова Б.Т., Джумадилов Т.К., Корганбаева Ж.К., Ержан Б., Ержет Б. // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – Vol. 5. – P. 28.

[6] Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г., Химерсен Х., Ахылбекова М.А. Дистанционное взаимодействие гидрогелей в интергелевой системе гидрогель полиакриловой кислоты – гидрогель поли-2-метил-5-винилпиридина // Химический журнал Казахстана. – 2015. № 2. – С. 79-84.

REFERENCES

[1] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem.Chem. Eng. 2014. Vol. 8, № 3. P. 265-269.

[2] Dzhumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Vlijanie vzaimnoj aktivacii gidrogelej polimetakrilovoj kisloty i poli-2-metil-5-vinilpiridina na sorbcionnuju sposobnost' intergelevoj sistemy po otnosheniju k ionam lantana // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. № 4. S. 128-135.

[3] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. Tbilisi, 2013. P. 191-196.

[4] Jumadilov T.K. // Proceedings of the International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology”. Kaunas, 2014. P. 226.

[5] Alimbekova B.T., Dzhumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K., Erzhan B., Erzhet B. // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. 2013. Vol. 5. P. 28.

[6] Dzhumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Himersen H., Ahylbekova M.A. Disttancionnoe vzaimodejstvie gidrogelej v intergelevoj sisteme gidrogel' poliakrilovoj kisloty - gidrogel' poli-2-metil-5-vinilpiridina // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. No. 2. S. 79-84.

Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, З. Б. Малимбаева, И. С. Сапарбекова,
Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы, О. В. Суберляк*

**ПОЛИМЕТААКРИЛ ҚЫШҚЫЛ МЕН ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН
ИНТЕРГЕЛЬДІК ЖҮЙЕСІМЕН НЕОДИМДІ
БӨЛҮДІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

Зерттеліп отырған гидрогелдердің қашықтықтан әрекеттесулері нәтижесінде олардың электрохимиялық және конформациялық қасиеттерінің өзгеруіне алып келетін өзара белсенділік туындайды. Қышқылдық және сілтілік гидрогелдердің белгілі бір қатынасында, бастапқы гидрогелдермен салыстырғанда, неодим иондарын сіңіру қабілеттері біршама өседі. Бұл нәтижелер оптималды конформациялы иондалған құрылымдардың пайда болатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: интергелді жүйелер, полиметаакрил қышқылы, поли-4-винил-пиридин, гидрогельдер, қашықтықтан әрекеттесі, Nd^{3+} ионы, сорбция, десорбция.

Summary

*T. K. Jumadilov, Z. B. Malimbayeva, I. S. Saparbekova,
R. G. Kondaurrov, A. M. Imangazy, O. V. Suberlyak*

**FEATURES OF NEODYMIUM EXTRACTION
BY AN INTERGEL SYSTEM BASED ON HYDROGELS
OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE**

As a result of the remote interaction of the studied hydrogels, their mutual activation occurs, leading to a significant change in their electrochemical and conformational properties. At certain ratios of acidic and basic hydrogels, there is a significant increase in the sorption of neodymium ions compared to the original hydrogels. These results indicate the emergence of ionized structures with optimal conformation.

Key words: inter gel systems, polymetacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, hydrogels, remote interaction, Nd^{3+} ion, sorption, desorption.