

А.К. Байдуллаева, Н.А. Бектенов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX-FORMING POLYMER SORBENTS

Изучены возможности получения комплексобразующих ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата (ГМА) и комплексонов. Найден оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства катионита. Синтезированы новые полимерные сорбенты в результате химической модификации оксиэтилендифосфоновой кислоты. Сорбенты имеют шитую структуру и проявляют комплексобразующие свойства. Проведены исследования полученных сорбентов методом ИК- спектроскопии, потенциометрической титрования, а также изучены сорбционные свойства ионитов по отношению ионов Pb^{2+} , Cu^{2+} .

Ключевые слова: комплексобразующий катионит, комплексон, сополимеризация, ионный обмен, сорбент, сорбция.

Keywords: complexing cation exchanger, complexon, copolymerization, ion exchange, sorbent, sorption.

The possibility of obtaining complex-forming ion exchangers based on copolymers of glycidyl methacrylate (GMA) and complexones has been studied. Optimal synthesis conditions were found and the physicochemical properties of the cation exchanger were investigated. New polymeric sorbents were synthesized as a result of the chemical modification with oxyethylenediphosphonic acid. Sorbents have a cross-linked structure and exhibit complexing properties. The sorbents were studied by IR spectroscopy, potentiometric titration, and were investigated the sorption properties of ion exchangers with metal ions of Pb^{2+} , Cu^{2+} .

Соавторы: К.А. Садыков, К.М. Калмуратова, С.Б. Рыспаева, Г.Е. Абдралиева.
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан.

Комплексоны – это органические вещества (например, оксиэтилендифосфоновая кислота, нитрилотриметилфосфоновая кислота и другие), которые образуют комплексные соединения (комплексы) с ионами металлов (на рисунке показано пространственное строение комплекса нитрилотриметилфосфоновой кислоты с кальцием в водной среде).

Комплексобразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени однородности и пространственного расположения групп, наличия других функциональных групп. В связи с этим механизм взаимодействия комплексобразующих сорбентов во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным [1–2].

Образующиеся соединения ионов металлов с комплексоном – комплексоны – имеют в своей структуре несколько так называемых хелатных циклов. Термин «хелат» (англ. chelate от гр. chele клешня) принят для обозначения циклических структур, которые образуются в результате присоединения катиона к двум или более донорным атомам, принадлежащим одной молекуле комплексона. В соответствии с термином хелат комплексон следует представлять в виде какого-то краба, который своими полидентатными клешнями прочно захватывает ион металла, и чем больше клешней, тем прочнее захват. Как буквальный перевод слова chelate в литературе до сравнительно недавнего времени для обозначения комплексных соединений с циклическими структурами использовался термин «клешневидные соединения» [1–3].

Замыкание циклов при образовании соединений является важным фактором, обуславливающим высокую устойчивость комплексонов. Правило циклов, сформулированное Л. А. Чугаевым еще в 1906 году, задолго до появления комплексонов, имеет общий характер и проявляется в самых различных реакциях. В соответствии с этим правилом комплексные соединения, содержащие циклические группировки, отличаются более высокой прочностью, чем соединения, не содержащие циклов, а наибольшей устойчивостью обладают комплексы с пяти- и шестичленными циклами.

Существенный интерес представляют алкилдифосфоновые кислоты, проявляющие высокую специфичность взаимодействия с рядом важных катионов. Важным представителем этих кислот является оксизтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), содержащая две фосфоновые группы, способные к комплексообразованию в силиконовой среде, и оксизтильную группу [3–5].

Результаты и их обсуждения

Синтезированы катиониты на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата, акрилонитрила и оксизтилендифосфоновой кислоты (ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ); глицидилметакрилата, стирола, метилметакрилата и оксизтилендифосфоновой кислоты (ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ) и глицидилметакрилата, метилметакрилата (ГМА-ММА) с нефтяными остатками. Проведены физико-химические исследования полученных катионитов. Структуру ионитов ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ, ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ, ГМА-ММА с нефтяными остатками устанавливали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Методом ИК-спектроскопии подтвердили в катионитах наличие внутримолекулярной водородной связи между ОН-группами и атомами фосфора оксизтилендифосфоновой кислоты. В спектрах катионитов на основе тройных сополимеров ГМА-ММА-АКН, ГМА-Ст-ММА и ОЭДФ, двойного сополимера ГМА-ММА и нефтяных остатков исчезают полосы поглощения при 850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075 см⁻¹, характерные для эпоксигрупп и появляются новые полосы поглощения, соответствующие группам Р=О, Р-С (1267, 703 см⁻¹).

Для установления оптимальных условий синтеза хелатообразующих ионитов на основе тройного сополимера ГМА-ММА-АКН и оксизтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) изучали влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов. Установлено, что, во всех случаях с увеличением концентрации кислоты (ОЭДФ) в исходной смеси повышается обменная емкость и содержание фосфора.

Наиболее оптимальным режимом получения катионитов (ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ, ГМА-Ст-АКН:ОЭДФ) является 12 часов, соотношение (1:3) и (1:1) при температуре 90 °С, 100 °С. Оптимальным режимом получения катионита ГМА-ММА-Бит: ОЭДФ при соотношении (1:3) является 24 часа и температура 100 °С (табл. 1).

Оптимальные условия синтеза катионитов

Таблица 1

Катиониты	Массовое соотношение	t°С	τ, час	Выход η, %	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, мг-экв/г
ГМА-Ст-АКН:ОЭДФ	1,0:3,0	90	12	80	3,16
ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ	1,0:3,0	90	12	88	2,7
ГМА-ММА-битум+ОЭДФ	1,0:3,0	100	24	81	4,02

Проведены потенциометрическое титрование новых синтезированных катионитов ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ, ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ. Результаты потенциометрического титрования приведены на рис. 1,

2. Наличие двух перегибов на кривых свидетельствуют о среднекислотном характере новых катионитов, а также указывают на их полифункциональность.

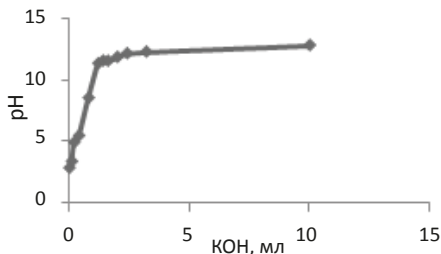


Рис. 1
Кривые потенциометрического титрования
ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ

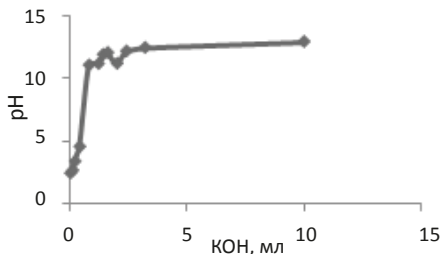


Рис. 2
Кривые потенциометрического титрования
фосфорсодержащего катионита
ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ

Проблема создания новых высокоэффективных сорбентов для очистки сточных вод и извлечения ионов тяжелых металлов в гидрометаллургии, медицине, пищевой промышленности, водоподготовке, для сорбции и концентрирования изотопов, а также для решения проблем нефтяных разливов на поверхности воды, комплексного использования природных и энергосберегающих ресурсов и охраны окружающей среды в Республике Казахстан остается актуальной.

Сорбционные свойства ионитов изучали по отношению к ионам свинца (II) и меди (II) из модельных растворов соответствующих «х.ч.» нитратных, сульфатных солей. Образцы полимеров перед каждой серией опытов высушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы [6].

Для определения концентрации катионов металлов применяли метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

По результатам исследований сорбционной способности катионита на основе ГМА-ММА-битум+ОЭДФ по отношению к ионам металла Pb^{2+} определено, что, в области pH от 0,7 до 3,5 наблюдается максимальная сорбционная емкость (СЕ равно 38,03 мг/г, степень извлечения до 88 %). С уменьшением кислотности раствора $Pb(NO_3)_2$, pH 3,5–5,7 постепенно снижается сорбционная способность катионита ГМА-ММА-битум+ОЭДФ до 30 мг/г. Уменьшение СЕ при повышении щелочности среды обусловлено с конкурентной сорбцией протонов (H^+).

Для катионитов ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ и ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ кислотность раствора особо не влияет на процесс сорбции, так как сорбция ионов свинца (II) проходит почти во всех областях pH (0,7–5,7). Максимальная сорбционная емкость (СЕ) катионита ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ равна 49,95 мг/г, степень извлечения достигает 98 %, а для ионита ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ сорбционная емкость составляет 41,22 мг/г, степень извлечения 95 %.

Степень насыщения ионита поглощаемыми ионами зависит от времени контакта сорбента с растворами. Представлена зависимость СЕ катионитов ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ и ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ от времени их контакта с раствором $Pb(NO_3)_2$ (pH 3,1, концентрация ионов Pb^{2+} 100 мг/л) следует, что равновесие для ионитов ГМА-Ст-ММА:ОЭДФ и ГМА-ММА-битум+ОЭДФ устанавливается за 3 ч, а для ионита ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ равновесное состояние между катионитом и модельным раствором $Pb(NO_3)_2$ содержащим 100 мг/л ионов Pb^{2+} и имеющим pH 3,1 наступает через 5 часов. Следовательно, данные ионообменники обладают хорошими кинетическими свойствами.

Сорбционная емкость катионитов ГМА-Ст-АКН:ОЭДФ и ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ несколько увеличивается по отношению к ионам $Cu(II)$ с уменьшением кислотности раствора. Равновесие между раствором $CuSO_4$, содержащим 101 мг/л ионов меди и катионитами ГМА-Ст-АКН:ОЭДФ, ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ и ГМА-ММА-битум+ОЭДФ устанавливается при pH 3,5–3,78; сорбционная емкость ионитов составляет 41,1 и 40,36 и 28,56 мг/г соответственно.

Равновесие между раствором $CuSO_4$, содержащим 100 мг/л ионов меди, имеющим pH 3,3 и катионитами ГМА-Ст-АКН:ОЭДФ, ГМА-ММА-АКН:ОЭДФ и ГМА-ММА-битум+ОЭДФ устанавливается после 8, 10 и 12 часов контакта.

Выводы

1. На основе двойных, тройных сополимеров ГМА, комплексона ОЭДФ и битума синтезированы новые катиониты. Структура сополимера и ионита установлена методом ИК-спектроскопии, найдены оптимальные условия синтеза.

2. Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полиэлектролитов были проведены потенциометрические исследования, определено, что новые катиониты имеют среднекислотный характер, а также относятся к полифункциональным ионитам.

3. Изучены сорбционные свойства ионитов ГМА-СТ-АКН-ОЭДФ, ГМА-ММА-АКН-ОЭДФ и ГМА-ММА-битум+ОЭДФ по отношению к ионам металлов меди (II) и свинца (II). Определены оптимальные условия сорбции.

4. Синтезированные новые хелатообразующие иониты могут быть использованы в цветной и черной металлургии, а также для очистки промышленных стоков в атомной промышленности.

Литература

1. Dhiraj Sud. Chelating Ion Exchangers: Theory and Applications // Ion Exchange Technology I. P. 373–401.
2. Оскотская Э.Р. Полимерные хелатообразующие сорбенты на полистирольной матрице в анализе природных и технических объектов // Дисс. ... д-ра. хим. наук. Москва, 2006.
3. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., 1967.
4. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М., 1984.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М., 1970.
6. Неудачина Л.К., Песто А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А.. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238–205.