

УДК 541.64+678-9

Е.Е. Ергожин, Б.Р. Таусарова, Р.К. Ашкеева, *Л.М. Тугелбаева
 Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
 *E-mail: tugelbaeva-leila@mail.ru

Исследование комплексообразующей способности ионитов с различными группами по отношению к ионам некоторых тяжелых и переходных металлов

Изучены физико-химические и комплексообразующие свойства сорбента на основе хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с группами никотинамида и сополимеров на основе изомеров метакрилоиламинобензойных кислот с 2-метил-5-винилпиридином. Методом потенциометрического титрования определены константы ионизации функциональных групп полиэлектролитов, состав и прочность образующихся комплексов с ионами некоторых тяжелых и переходных металлов. 1

Ключевые слова: сорбент, комплексообразующая способность, тяжелые и переходные металлы, комплексы, статическая обменная емкость.

E.E. Ergozhin, B.R. Tausarova, R.K. Ashkeeva, L.M. Tugelbaeva

Investigation of complexing ability of ionits with various groups to some heavy and transition metal ions

The physico-chemical and complexing properties of the sorbent based on chloromethylated styrene and divinylbenzene copolymer with nicotinamide groups and copolymers based on metacryloilaminobenzoic acids with 2-methyl-5-vinylpyridine isomers are studied. By potentiometric titration method the constant of polyelectrolytes functional groups ionization, the composition and strength of the resulting complexes with ions of some heavy and transition metals are determined.

Keywords: sorbent, complexing ability, heavy and transition metals, complexes, static exchange capacity.

Е.Е. Ергожин, Б.Р. Таусарова, Р.К. Ашкеева, Л.М. Тугелбаева

Иониттердің әртүрлі топтармен кейбір ауыр және ауыспалы металдар иондарымен қарым-қатынаста комплекстүзейтін қабілеттігін зерттеу

Никотинамид топтарымен байланысқан хлорметилденген стирол және дивинилбензол негізіндегі сорбенттің және 2-метил-5-винилпиридинмен байланысқан метакрилоиламинобензол қышқылының изомерлері негізіндегі сополимерлерінің физика-химиялық және комплекстүзуші қасиеттері зерттелген. Потенциометрлік титрлеу әдісімен полиэлектролиттердің функционалды топтарының иондану константалары, кейбір ауыр және ауыспалы металдар иондарымен түзілетін комплекстерінің құрамы және тұрақтылығы анықталды.

Түйін сөздер: сорбент, комплекстүзу қабілеттілік, ауыр және ауыспалы металдар, комплекстер, статикалық алмасу сыйымдылық.

Введение

В настоящее время проблема охраны окружающей среды и ее восстановление становится одной из важных задач науки.

Увеличение количества промышленных выбросов, автотранспорта, загрязняющих окружающую среду становится ощутимым для экологического равновесия многих регионов нашей страны. Обострилась проблема загрязнения природных вод промышленными стоками, для которых предельно допустимые санитарные нормы все еще не соответствуют современным

требованиям [1-2]. В связи с этим особое значение имеет возможность использования ионитов для решения многих экологических проблем, связанных с защитой окружающей среды, а также рационального использования природных ресурсов.

Возможность практического применения комплекситов определяется состоянием их функциональных групп в системе. При одной и той же химической природе и физической структуре полимера его химические, физико-химические свойства зависят от состояния функциональных групп. Это определяет возможность применения

разных форм комплекситов для решения многих важных задач по очистке сточных вод, в гидро-металлургии, для водоподготовки.

Эксперимент

Объектом нашего исследования стали иониты с группами никотинамида и полиэлектролиты, полученные на основе изомеров метакрилоиламинобензойных кислот (МABК) с акриловой кислотой (АК). Для получения полифункциональных полиэлектролитов нами проведена радикальная сополимеризация изомеров МABК с АК в среде ДМФА и этанола. Соплимеризацию проводили в широком интервале исходных соотношений (10-90 мол.%) и суммарной концентрации мономерной смеси - 1 моль/л, инициатора (ДАК) - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 333К [3-4]. Химической модификацией хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом никотинамидом получен новый комплексообразующий ионообменник пространственного строения. Варьированием соотношения исходных компонентов, температуры и продолжительности процесса определены оптимальные условия синтеза сорбента [4-5].

Для сорбента с группами никотинамида и для сополимеров МABК с АК были определены константы устойчивости комплексов, основанные на определении изменений в растворе при контакте ионита с раствором соли металла (потенциометрический и сорбционный методы). Константы устойчивости ионитных комплексов нельзя считать истинными. Однако и они дают ценную информацию о селективности сорбента по отношению к компонентам раствора и позволяют оценить влияние различных факторов на процесс комплексообразования с участием ионита.

В данной работе для установления состава и прочности образующегося комплекса использовали метод потенциометрического титрования ионита (потенциометрический метод Бьеррума) в отсутствие и при наличии металла-комплексообразователя [6-7]. Устойчивость и состав комплекса определяется природой иона металла-комплексообразователя и лиганда, их концентрацией и состоянием функциональных групп. При этом создаются оптимальные условия для комплексообразования в водной среде, где все ионогенные группы находятся в координацион-

но-активной форме. Жесткая пространственная структура полимера с фиксированными на ней функциональными группами затрудняет образование комплексов со стереохимией, обусловленной электронным строением металлов, как это имеет место в обычном координационном соединении [8-9]. Как правило, координационные вакансии иона металла не насыщаются полностью лигандными группами, и свободные координационные места занимают молекулы растворителя, либо находящиеся в растворе другие низкомолекулярные лиганды. Константы устойчивости комплексов ионов металлов с ионитами пространственного строения часто бывают ниже аналогичных величин для линейных и низкомолекулярных лигандов [10].

Используемый потенциометрический метод Бьеррума, нашел широкое применение для исследования комплексов полимеров с ионами различных металлов.

Результаты и обсуждение

На основании кривых потенциометрического титрования полимеров рассчитывали константы ионизации функциональных групп ионита путем графического решения уравнения Гендерсона-Гассельбаха: $pK = pH - m \cdot \lg(1-\alpha)/\alpha$, где m - поправочный коэффициент, введенный Качальским [10] для учета межзвенных электростатических взаимодействий в полимерной цепи. Для определения коэффициента m строили график зависимости: $pH - \lg(1-\alpha)/\alpha$ (рис. 1).

Кривая потенциометрического титрования синтезированного сорбента с группами никотинамида (рис.2, кривая1) свидетельствует о наличии слабо- и сильноосновных групп, значения степени диссоциации и значения коэффициентов, учитывающих межзвенное взаимодействие полимерной цепи которых равны 7,8 и 9,2; 1,7 и 1,3 соответственно.

Для синтезированных сополимеров на основе изомеров МABК с АК исследовали основные физико-химические свойства. По уравнению Гендерсона-Гассельбаха из кривых потенциометрического титрования полиэлектролитов рассчитывали константы диссоциации всех функциональных групп. Для синтезированных сополимеров определяли обменные емкости и строили график зависимости pH от $\lg 1-\alpha/\alpha$ и (таблица 1, рис. 2).

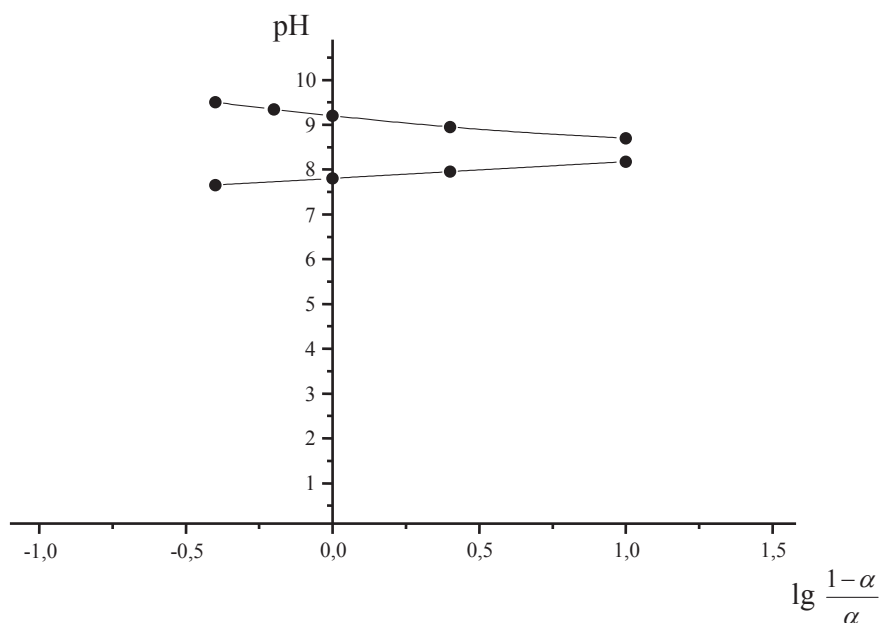
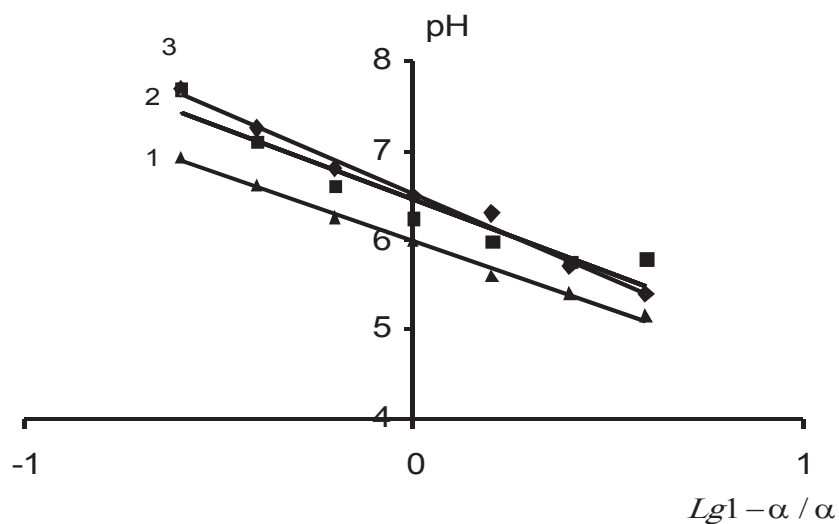


Рисунок 1 – Определение констант ионизации функциональных групп ионита на основе сополимера стирола с ДВБ и НА

Таблица 1 – Кажущиеся константы диссоциации сополимеров МАБК с акриловой кислотой

Полимер	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, мг-экв/г	pK_{a_1}	pK_{a_2}
Поли-о-МАБК-АК	6,0	6,5	7,5
Поли-м-МАБК-АК	5,0	6,45	7,35
Поли-п-МАБК-АК	4,3	6,0	7,1

Значение статической обменной емкости (СОЕ) и степени диссоциации (pK_a) свидетельствуют о полифункциональности сополимеров.

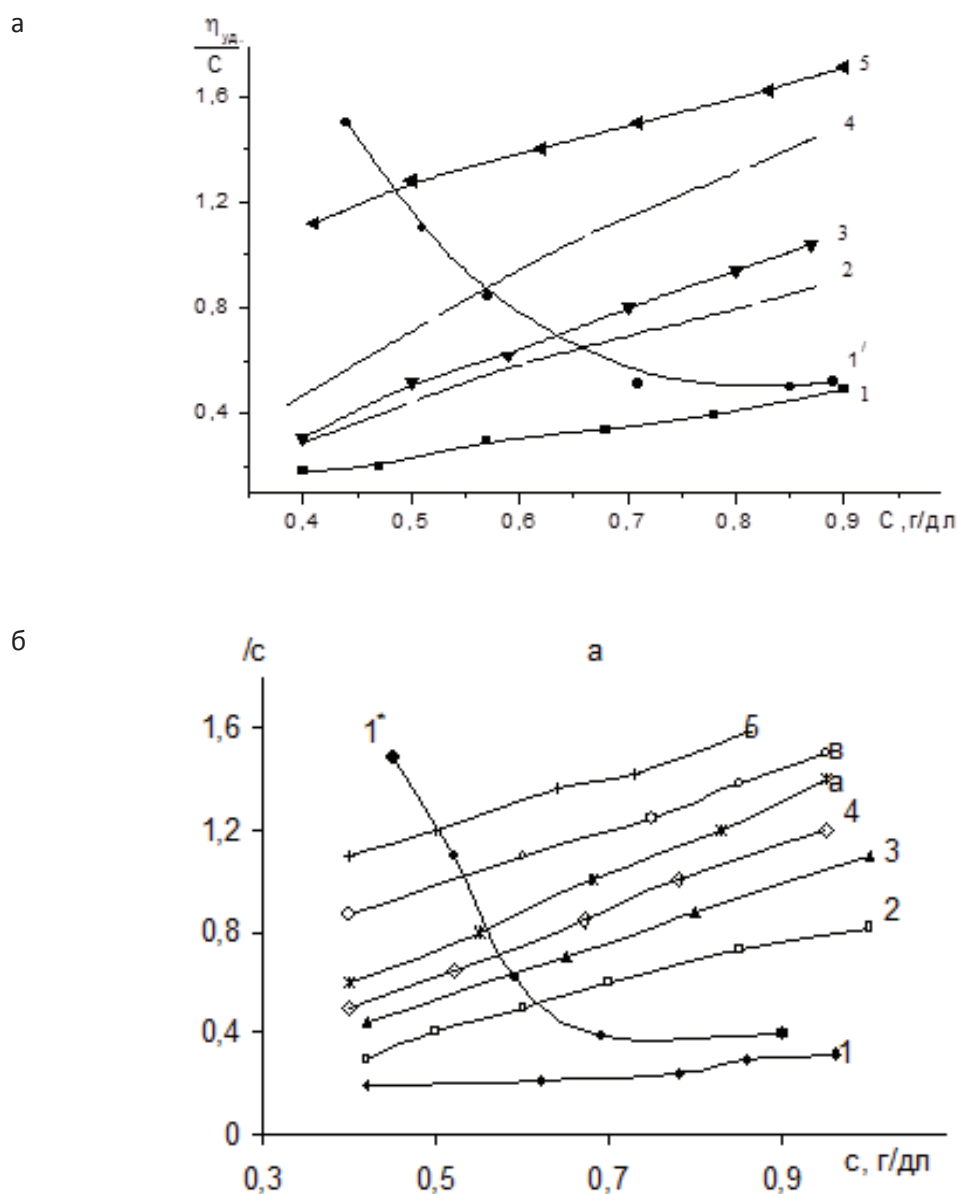


о-изомер (1); м-изомер (2); п-изомер (3).

Рисунок 2 – Зависимость pH от $\lg 1-\alpha/\alpha$ для сополимеров о-, м- и п-МАБК с акриловой кислотой.

Результаты исследования вязкости растворов макромолекул показывают, что наблюдается выраженный полиэлектролитный эффект: как и следовало ожидать, синтезированные высокомолекулярные соединения являются полиэлектролитами (рис. 3). Изменение вязкости раствора связано разрушением димерной формы исходного мономера и образованием водородных связей с молекулами растворителя. Воз-

растание вязкости полимеризующейся смеси затрудняет диффузию макрорадикалов, тем самым уменьшая возможность обрыва цепи, тогда как доступ молекул мономеров к растущим радикалам вполне возможен. Вследствие этого, по мере возрастания концентрации мономерной смеси, происходит уменьшение константы обрыва k_o , а константа скорости роста цепи k_p меняется мало.



$M_1 : M_2 = 10:90$ (1); $25:75$ (2); $50:50$ (3); $75:25$ (4); $90:10$ (5), мол.%; п-МАБК с АК (а); п-МАБК с МАК (б); в ДМФА (1*).

Рисунок 3 – Приведенная вязкость сополимеров п-МАБК (M_1) с АК (M_2) и МАК различного состава и в присутствии 0,1н КІ.

По результатам вискозиметрических исследований синтезированные высокомолекулярные соединения являются выраженными полиэлектролитами. Добавление низкомолекулярного электролита (иодида калия) понижает характеристическую вязкость, вызывая экранирование зарядов полиионов и вследствие этого уменьшение занимаемого ими объема.

Для сорбента с группами никотинамида были сняты кривые потенциометрического титрования в присутствии ионов кадмия, цинка и свинца. Из кривых видно, что синтезированный ионит обладает способностью образовывать комплексы, о чем свидетельствуют сдвиги кривых титрования в присутствии ионов металлов (рис.4, кривые 2-4).

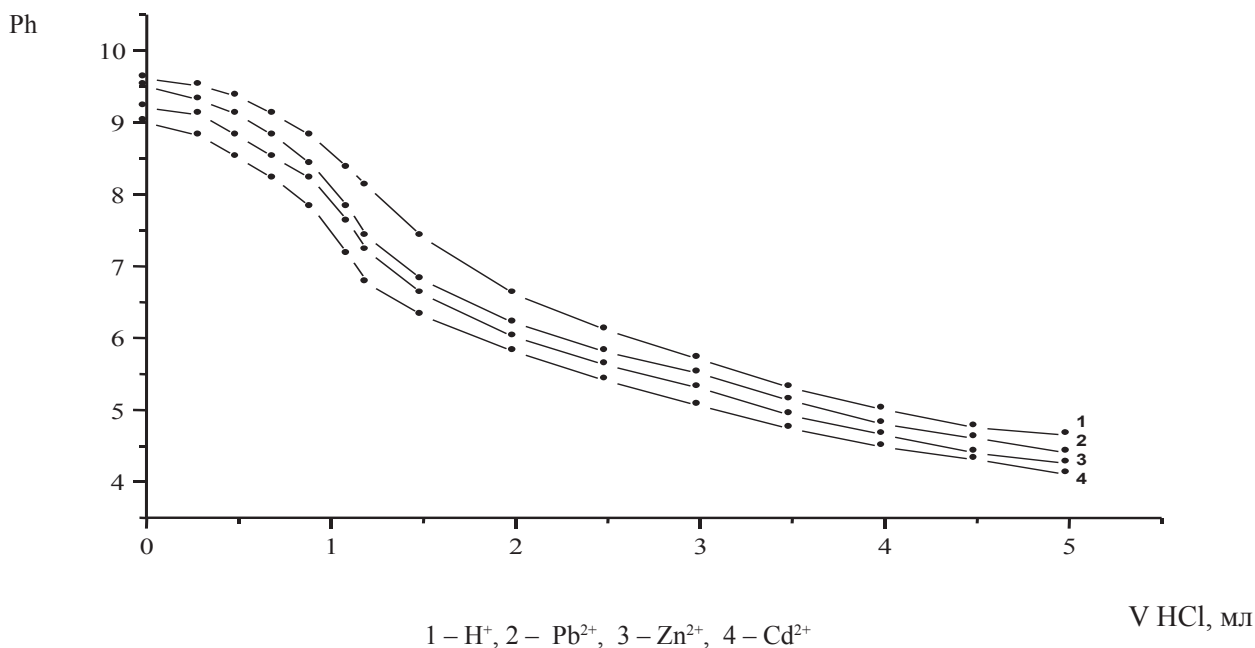


Рисунок 4 – Влияние природы металла на характер кривых потенциометрического титрования полимера на основе ХМС стирола и ДВБ с НА

В присутствии различных комплексообразователей ход потенциометрической кривой зависит от природы катиона, которая определяет прочность комплекса. Из рисунка 4 видно, что максимальный сдвиг кривой наблюдается в присутствии ионов Cd^{2+} и при этом образуется наиболее прочный комплекс, что подтверждается рассчитанными значениями констант устойчивости комплексов по методу Бьеррума: для Cd^{2+} - 6,3; для Zn^{2+} - 6,0; для Pb^{2+} - 5,6.

Ход кривых зависимости функции образования Бьеррума $\lg K$ от обратного логарифма концентрации свободных лигандов (рис.4) ионита

свидетельствует об образовании преимущественно комплекса состава 1:1. Соотношение 1:1 является усредненным и указывает на состав большинства комплексов.

Заключение

Таким образом, синтезированные полиэлектролиты могут быть использованы для сорбции ионов тяжелых и переходных металлов. Разница в прочности комплексов указанных ионов металлов обеспечивает возможность хроматографического разделения на исследуемых полимерах.

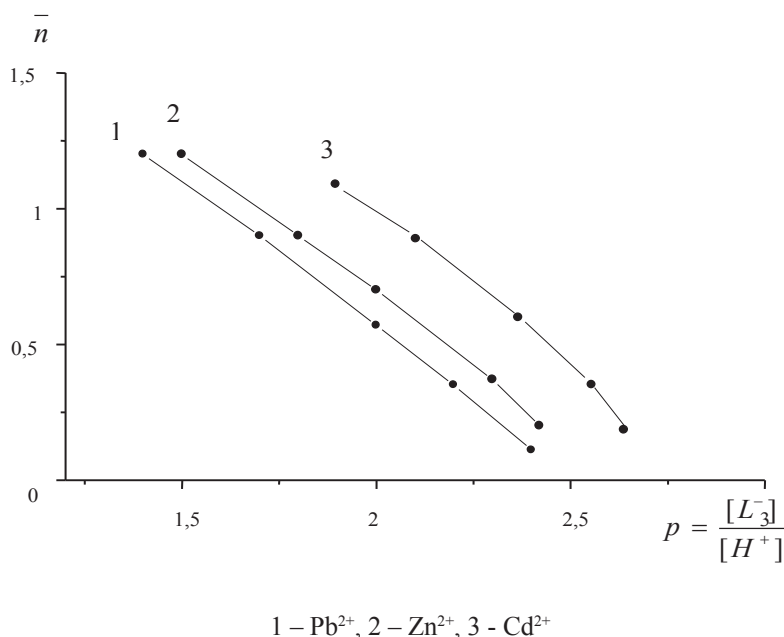


Рисунок 5 – Функции образования комплексов полимера на основе ХМС стирола и ДВБ с никотинамидом

Литература

- 1 Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1993. – С. 291.
- 2 Панин М.С. Химическая экология. – Семипалатинск: СГУ, 2002. – С. 852
- 3 Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Тугелбаева Л.М. Полифункциональные полиэлектролиты на основе изомеров метакрилоиламинобензойных кислот с акриловой кислотой // Всерос. конференция с межд. участием: Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе. – Улан-Удэ, 2002. – С.149.
- 4 Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Ашкеева Р.К., Тугелбаева Л.М. Комплексообразующие полиэлектролиты с различными группами для ионов тяжелых и переходных металлов // Вестник КазНУ, серия химическая – 2011. – №2. – С.87-93.
- 5 Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Ашкеева Р.К., Абылкайрова Н.К. Комплексообразующий сорбент с группами никотинамида для ионов тяжелых металлов // Вестник КазНУ, серия химическая – 2006. – №1. – С. 71-77.
- 6 Кабанов В.А., Зубов В.П. Семчиков Ю.Д. Комплексно – радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – С.254.
- 7 Кириш Ю.Е. N-виниламиды: Синтез, физико-химические свойства и особенности радикальной полимеризации. // Высокомолек. соед. Б. – 1993. – Т.35. – №2. – С.98-113.
- 8 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Наука, 1980. – С. 336.
- 9 Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесие в растворах. – М.: Мир, 1983. – С.125-134.
- 10 Katchalsky M., Katchalsky A. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels // J. Polym. Sci., 1997. – Vol. 23. – P. 683-686.

References

- 1 Ashirov A. Ionoobmennaya ochistka stochnyh vod, rastvorov i gazov. – L.: Khimiya, 1993. – S. 291.
- 2 Panin M.S. Khimicheskaya ekologiya. – Semipalatinsk: SGU, 2002. – S. 852
- 3 Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Tugel'baeva L.M. Polifunktsional'nie polielektrolity na osnove izomerov metakriloilaminoben-zoinikh kislot s akrilovoi kislotoi //Vseros. konf. s mezhd. Uchastiem: Sovremennye problem khimii vysokomolekulyarnyh soedineniy: vysokoeffektivnye i ekologicheski bezopasnye protsessy sinteza prirodnih i sinteticheskikh polimerov I materialov na ikh osnove. – Ulan-Ude, 2002. – S.149.
- 4 Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Ashkeeva R.K., Tugel'baeva L.M. Kompleksoobrazuyushchie polielektrolity s razlichnymi grup-pami dlya ionov tyazhelyh I perehodnyh metallov // Vestnik KazNU, seriya khimicheskaya – 2011. – №2, – S. 87-93.
- 5 Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Ashkeeva R.K., Abylkairova N.K. Kompleksoobrazuyushchiy sorbent s gruppami nikotinamida dlya ionov tyazhelyh metallov // Vestnik KazNU. seriya khimicheskaya – 2006. – №1. – S.71-77.
- 6 Kabanov V.A., Zubov V.P. Semchikov Yu.D. Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya. – M.: Khimiya, 1987. – S.254.
- 7 Kirsh Yu.E. N-vinilamidy: Sintez, fiziko-khimicheskie svoystva I osobennosti radikal'noi polimerizatsiy. // Visokomolek. soed. B. – 1993. – T.35. – №2. – S. 98-113.
- 8 Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushchie ionity. – M.: Nauka, 1980. – S. 336.
- 9 Khartli F., Berges K., Olkok R. Ravnovesie v rastvorakh. – M.: Mir, 1983. – S.125-134.
- 10 Katchalsky M., Katchalsky A. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels // J. Polym. Sci., 1997. – Vol. 23. – P. 683-686.