

УДК 547.542.952 + 491.8

ВОДОНАБУХАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

М.Л. Ерицян, Р.А. Карамян

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, г. Ереван

Впервые синтезирован в воде набухающий сополимер на основе акриловой кислоты, ее аммониевой соли, акриламида и 1,3,5-трисакриламидилметилмеламина. Водный гель синтезированных сополимеров рекомендуется использовать в качестве сорбентов для разделения из водной среды ионов металлов. Состав синтезированных сополимеров исследован ИК-спектроскопией. Для определения концентрации ионов в фильтрате использован колориметрический метод анализа.

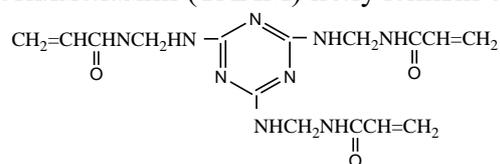
Ключевые слова: сополимер, сорбент, гель, сшитый, набухание, водопоглощение, поглотитель, акриловая кислота, акриламид, производные акриловой кислоты, колориметрия.

DOI: 10.26456/vtchem6

В литературе имеется достаточно много публикаций по водонабухающим полимерам на основе акриловой кислоты, ее солей и акриламида, из которых следует отметить работы авторов [1–4].

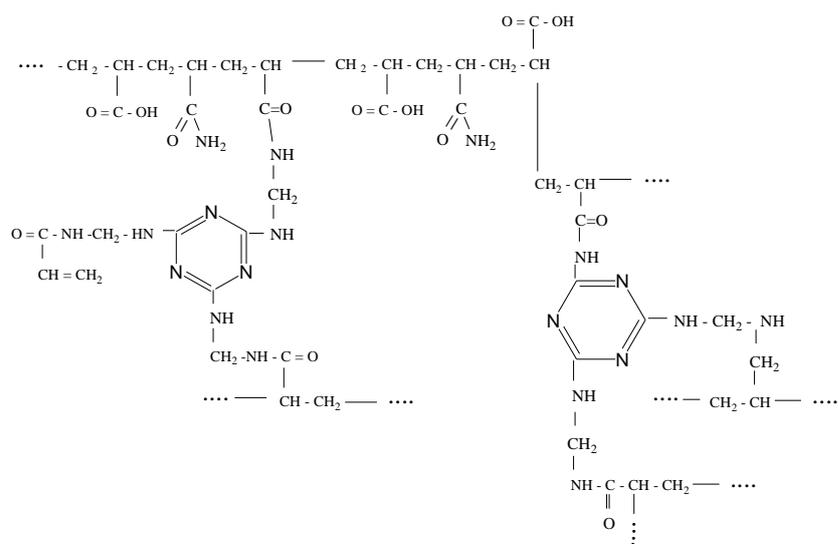
Как отмечается в указанных работах, на степень водопоглощения влияет не только природа мономеров, на основе которых образуются полимерные системы, но и природа и строение сшивателей между полимерными сегментами.

Для придания хорошей водопоглощающей и сорбционной способности полимеров на основе акриловой кислоты, ее соответствующих солей, акриламида и ее производных нами предлагается использовать трисзамещенные акриламидные производные меламина. В частности, был использован 1,3,5-трисакриламидилметилмеламин (ТААМ) полученный согласно [5].

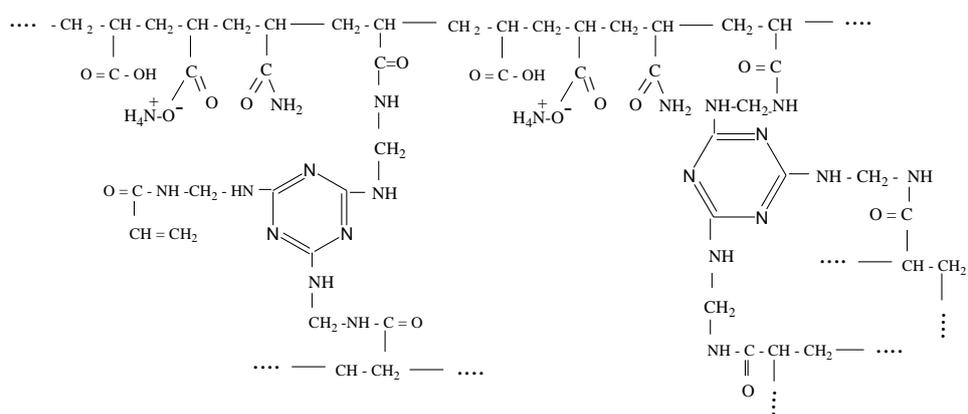


Проводя совместная полимеризация акриловой кислоты (АК), ее солей (АК-АС) и без него, а также ТААМ получены сополимеры следующей структуры:

а) АК-АА-ТААМ:



б) АК-(АК-АС)-АА-ТААМ:



Как видно из выше представленных структур, (б) от (а)

отличается только лишь звеном $\begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_4\text{N}^+\text{O}^- \quad \text{O} \end{matrix}$, который, как будет показано ниже, существенно влияет на повышение водопоглощающей и сорбционной способности сополимера (б) по сравнению с (а).

Таблица 1

Зависимость водопоглощения сополимеров на основе АК, АК-АС, АА и ТААМ от их звеньевых составов

№ п/п	Концентрация сополимеризующихся мономеров, м/л				Концентрация мономерных звеньев в составе сшитых сополимеров, м/л				Водопогл. г., Н ₂ O/1 г сопол им.
	АК	АК - А С	АА	ТААМ	(АК)) _{соп}	(АК+АС) с оп	(АА) _{соп}	(ТАА М) _{соп}	
1	1,5	-	0,2	0,02	1,12	-	0,13	0,012	260
2	1,5	-	0,45	0,025	1,18	-	0,31	0,013	290
3	1,5	-	0,2	0,03	1,21	-	0,14	0,015	320
4	1,5	-	0,4	0,04	1,2	-	0,29	0,018	310
5	1,5	-	0,3	0,05	1,2	-	0,24	0,02	300
6	1,2	0,3	0,4	0,02	0,98	0,24	0,3	0,012	580
7	1,0 5	0,4 5	0,35	0,01	0,9	0,34	0,24	0,01	600
8	1,0 5	0,4 5	0,36	0,02	0,87	0,36	0,27	0,014	650
9	1,0 5	0,4 5	0,35	0,03	0,9	0,35	0,3	0,012	630
10	1,1	0,4	0,4	0,04	0,95	0,33	0,33	0,028	600
11	1,1	0,4	0,4	0,05	0,93	0,31	0,33	0,032	520
12	1,0	0,5	0,4	0,05	0,9	0,35	0,32	0,033	500
13	1,0	0,5	0,45	0,06	0,9	0,4	0,38	0,04	490
14	0,9 5	0,5 5	0,4	0,07	0,9	0,4	0,35	0,05	410

Из табл. 1 вытекает, что при практически одинаковых соотношениях сополимеризующихся сомономеров с повышением концентрации сшивателя (ТААМ) в зоне реакции полимеризации сначала повышается водопоглощающая способность сополимеров, а затем начинает падать. Повышение водопоглощения сополимеров с параллельным увеличением звеньевых концентраций ТААМ до определенного предела, по-видимому, связано с повышением общего гидрофильного баланса и максимальным раскрытием полимерных сегментов макроцепи сополимеров. При концентрации ТААМ в сополимере начиная с 0,014 и выше имеет место монотонное падение водопоглощения сополимеров, что, по-видимому, связано с повышением плотности образования трехмерных структур между макромолекулами сополимеров в результате снижающей их водопоглощающей способности. Для определения кратности использования сополимеров были изучены их водопоглощающие

способности при неоднократном повторении циклов сушка–водопоглощение.

Таблица 2
Зависимость цикличности сушка–водопоглощение от мольных соотношений мономерных звеньев в сополимерах $\frac{[AK]_{\text{cop}} + [AK-AC]_{\text{cop}} + [AA]_{\text{cop}}}{[TAAM]_{\text{cop}}}$

№ n/n	Мольное соотношение мономерных звеньев в сополимере $\frac{[AK]_{\text{cop}} + [AK-AC]_{\text{cop}} + [AA]_{\text{cop}}}{[TAAM]_{\text{cop}}}$	Водопоглощение г. H ₂ O/1г, после циклов сушка–водопоглощение						
		1	2	3	4	5	6	7
1	101,6	500	450	360	330	280	220	160
2	124,0	550	510	430	390	320	270	220
3	87,8	590	560	510	480	430	380	310
4	62,5	570	530	500	450	410	380	360
5	47,5	560	520	470	430	400	370	350
6	38,75	500	500	480	460	430	400	360
7	37,87	470	470	450	420	410	390	370
8	32,5	470	450	450	430	420	420	390
9	26,0	380	380	350	320	310	300	300

Примечание: порядковые номера составов сополимеров соответствуют порядковым номерам от 6 до 14 в табл. 1.

Из табл. 1 не трудно заметить, что с повышением содержания звеньев ТААМ в сополимере параллельно с увеличением циклов сушка–водопоглощение уменьшается разность объема поглощенной воды. Это говорит в пользу того, что сшитый сополимер более плотной трехмерной сетки по сравнению с его аналогом с меньшей плотностью с повышением циклов сушка–водопоглощение относительно лучше сохраняет свою водопоглощающую способность.

В дальнейшем нами исследована способность в табл. 2 приведенных сополимеров при сорбции ионов металлов из их водных растворов.

В таб. 3 приводится взаимосвязь между составом сополимеров и количества из водного раствора сорбированных ионов металлов.

Таблица 3
Зависимость глубины сорбции ионов металлов Co²⁺ и Fe³⁺ от их водных растворов от составов сополимеров

№ n/n	Мольное соотношение мономерных звеньев [AK] : [AK-AC] : [AA] : [ТААМ]	Концентрация ионов металлов в воде, м/л			
		Co ²⁺		Fe ²⁺	
		До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции
1	0,98 : 0,24 : 0,3 : 0,012	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	0,9 : 0,34 : 0,24 : 0,001	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$
3	0,87 : 0,36 : 0,27 : 0,014	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$

4	0,9 : 0,35 : 0,3 : 0,02	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
5	0,95 : 0,33 : 0,32 : 0,028	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
6	0,93 : 0,31 : 0,33 : 0,032	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
7	0,9 : 0,35 : 0,32 : 0,33	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
8	0,9 : 0,4 : 0,38 : 0,04	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
9	0,9 : 0,4 : 0,35 : 0,05	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Как вытекает из представленной табл. 3, повышение мономерных звеньев ТААМ в составе сополимеров, как ожидалось, повышается их сорбционная способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сополимеров сняты на спектрофотометре Spesord IR 75. Использовали АК после перегонки, $T_{\text{кип}} 141 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_d^{20} = 1,062$. Использован АА марки «хч». АК-АС получен в водной среде взаимодействием эквивалентных количеств АК с водным раствором аммиака. Образовавшиеся белые кристаллы неоднократно промывали этиловым спиртом и сушили под вакуумом (10–15 мм. рт. ст.) при 70–75 $^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. ТААМ синтезирован согласно [5]. Из воды до и после сорбции ионы металлов Co^{2+} и Fe^{3+} определяли калориметрическим методом анализа согласно [6]. В качестве фотоколориметра использован ФЕК -56М. Для определения Co^{2+} в качестве индикатора-комплексообразователя использован нитрозо-R-соль (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонат натрия). $\lambda = 520$ мкм. При определении Fe^{3+} использован NH_4CNS марки «хч», $\lambda = 480$ мкм.

В качестве сорбента – поглотителя ионов металлов Co^{2+} и Fe^{3+} использован водный гель сополимеров. В дистиллированную воду объемом 1,0 л вводили 2 г сополимера (независимо от состава) и оставляли набухать на сутки. Затем определенное количество набухшего геля переносили в разделительный цилиндр и туда же вводили водный раствор соли CoCl_2 (или FeCl_3). Их концентрации указаны в табл. 3. Концентрацию не поглощенной соли определяли в фильтрате, при этом использовали градуировочные кривые.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии с использованием области поглощения для звеньев ТААМ – 813 см^{-1} , АК – 1720 см^{-1} , АА – 1670 см^{-1} и АК-АС – 1770 см^{-1} и соответствующие градуировочные кривые.

Список литературы

1. Пат. России 2122439 Красозов И.М. // Способ получения полимерного гидрогеля, опубл. 1998, БИ 33.

2. Галстян Г.Г., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. // Высокомолек. Соединения. 2003. Т. 47, №7. С. 1202–1204.
3. Акопян Г.В., Карамян Р.А., Енгибарян Р.Н., Ерицян М.Л.//Журнал прикладной химии, 2007, №6, с.1024-1026
4. Сиракян И.Н., Калантарян А.В., Акопян А.В, Ерицян М.Л. // Журн. приклад. химии. 2014. №10. С.1526–1530
5. Ratzsch M., Повлюченко В.Н., Иванов С.С., Сорожиская О.В., Хайкин С.Я. //Высокомолекуляр. Соединения. 2002. Т.44, №12. С.2079–2085.
6. Шапиро Г. Методы аналитической химии (Количественный анализ неорганических соединений). М.: Химия, 1965.

WATER-SWELLABLE POLYMER SORBENTS BASED ON ACRYLIC ACID AND ITS DERIVATIVES

M.L. YERITSYAN, R.A. KARAMYAN
ARMENIAN STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY AFTER CH.
ABOVYAN,
с. Yerevan

For the first time we have synthesized water-swelling copolymers based on acrylic acid, its ammonium salt, acrylamide and 1,3,5 tris-acrylamidyl-methyl-melamine. The water gels of synthesized copolymers are recommended for use as a sorbents in order to separate metal ions from water environment. The compositions of the synthesized copolymers were investigated by IR-spectroscopy. Concentrations of ions in the filtrate were determined by the colorimetric method of analysis.

Keywords: *copolymer, sorbent, gel, crosslinked, swelling, water absorption, absorber, acrylic acid, acrylamide, derivatives of acrylic acid, colorimetry.*

Об авторах:

ЕРИЦЯН МЕЖЛУМ ЛЕВОНОВИЧ – зав. кафедрой химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета, д. х. н. профессор, e-mail: mejlum-yeritsyan@rambler.ru

КАРАМЯН РАЯ АВАНЕСОВНА – зам. декана факультета биологии, химии и геологии Армянского государственного педагогического университета, к.х.н., доцент, e-mail: raya-karamyan@rambler.ru

Поступила в редакцию 19 февраля 2018 года