

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ
НА КОЭФФИЦИЕНТ НАБУХАНИЯ И PH РАСТВОРА СИСТЕМЫ
Г-ПАК – Г-ПЭИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ
D–МЕТАЛЛОВ (CO²⁺, NI²⁺, CU²⁺)**

Торбеков О.Т.,
научный сотрудник, Университет КазНУ им. Аль-Фараби,
Джумадилов Т.К.,
главный научный сотрудник, Университет КазНУ им. Аль-Фараби
Дуйсенова М.У.,
магистрант кафедры прикладной химии, Университет КазНТУ им. К.И. Сатпаева,
marzhanduysenova@gmail.com

Аннотации. Рассмотрено влияние соотношения исходных компонентов на коэффициент набухания и pH раствора системы гель-полиакриловой кислоты (г-ПАК) – гель-полиэтиленimina (г-ПЭИ) в присутствии ионов переходных d-металлов. А также изучена зависимость степени связывания ионов переходных d-металлов от соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: коэффициент набухания, г-ПАК, г-ПЭИ, степень связывания.

**EFFECT OF THE RATIO OF THE INITIAL COMPONENTS ON THE
SWELLING RATIO AND PH OF THE SOLUTION OF G-PAA - G-PEI IN THE
PRESENCE OF TRANSITION D-METALS (CO²⁺, NI²⁺, CU²⁺)**

Torebekov O.T.,
Jumadilov T.K.,
Al-Farabi University Kazakh National University.
Duseinova M.U.
Satpaev University Kazakh National

Annotation. The influence of the ratio of the starting components for the swelling ratio and the pH of the gel solution of polyacrylic acid (g-PAA) - gel polyethylenimine (g-PEI) in the presence of ions of transition d-metals. As well as the dependence of the degree of binding of ions of transition d-metals ratio of the starting components.

Keywords: swelling coefficients, g-PAA, g-PEI, binding degree.

Введение

Известно, что полимерные гидрогели обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам переходных металлов из-за наличия в структуре макролигандов ионных и донорных функциональных групп. В присутствии отрицательно заряженных функциональных групп комплексообразование протекает по ионному, а в случае аминокрупп, поставляющих неподеленную пару электронов свободным d-орбиталям металлов, – по донорно-акцепторному механизму. Изучение полимерметаллических комплексов актуально с точки зрения решения важнейших задач охраны окружающей среды (очистка природных и сточных вод), создания термостойких полимерных

материалов. В связи с этим нами были изучено комплексообразование катионных и анионных гидрогелей с ионами переходных металлов. Для исследования были выбраны сульфаты кобальта, никеля и меди. В качестве полимерного носителя представлялось интересным использовать гидрогели ПЭИ, ПАК. Комплексообразующая способность г-ПЭИ обусловлена наличием в цепи иминогрупп, вступающих с ионами металлов в донорно-акцепторную связь. Акцептором служит ион металла, имеющий вакантные d-орбитали, донором – атом азота, представляющий пару электронов для образования связи [1]. При исследовании взаимодействия двух гидрогелей с ионами металлов созданы такие условия, при которых два геля не имели контакта между собой. Они были

помещены в отдельные бюксы, которые разделены стеклянным фильтром, проницаемые для низкомолекулярных соединений металлов.

Экспериментальная часть

Гель *полиакриловой кислоты* путем радикальной полимеризации мономеров акриловой кислоты в присутствии N,N-метиленабисакриламида в водной среде, при температуре 343К. В качестве инициатора использовали окислительно-восстановительную систему ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [2]. Полученные образцы промывали дистиллированной водой до постоянного значения pH в течение двух недель. Высушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Гель *полиэтиленimina* синтезировали по методике [3] из 10%-ных растворов предварительно синтезированных полимеров в среде диметилформамида в присутствии эпоксидного сшивающего агента-эпихлоргидрина при температуре 338К до точки гелеобразования. Полученный сшитый полимер обрабатывали в 0,1 М растворе соляной кислоты и многократно промывался в большом объеме воды в течение двух недель.

Коэффициент набухания (K_n) гидрогелей определяли гравиметрическим методом, как массу воды, приходящуюся на единицу массы сухого геля и вычисляли по формуле [4]:

$$K_n = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где: K_n – коэффициент набухания, г/г.; m-масса набухшего гидрогеля, г.; m_0 -масса сухого геля.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента набухания геля ПЭИ и геля ПАК от соотношения исходных компонентов в присутствии ионов переходных d-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Как свидетельствуют представленные данные при комплексообразовании гидрогеля полиакриловой кислоты с ионом кобальта(II) коэффициент набухания г-ПАК по мере добавления г-ПЭИ до соот-

ношения г-ПАК/г-ПЭИ=3:3 уменьшается, дальнейший рост мольного содержания в системе г-ПЭИ до г-ПАК/г-ПЭИ=1:5 приводит к максимальному значению K_n г-ПАК (рисунок 1а, кривая 1). В присутствии в изучаемой системе ионов меди (II) и никеля (II), в целом, наблюдается аналогичная зависимость коэффициента набухания геля ПАК от соотношения исходных компонентов. За исключением того, что в присутствии ионов никеля коэффициент набухания вначале до г-ПАК/г-ПЭИ=2:4 незначительно, а при г-ПАК/г-ПЭИ=1:5 заметно повышается. В присутствии ионов меди уменьшение K_n происходит до г-ПАК/г-ПЭИ=2:4. Это, по-видимому, обусловлено природой металла.

Полиэтиленimin с солями кобальта, никеля и меди образует интенсивно окрашенные комплексы. При взаимодействии г-ПЭИ с сульфатами переходных металлов коэффициент набухания увеличивается до соотношения г-ПАК/г-ПЭИ=5:1 в присутствии ионов никеля и меди, а для иона кобальта – 4:2, затем, проходя через максимум, уменьшается с ростом мольного содержания г-ПЭИ (рисунок 1, кривая 2). Увеличение коэффициента набухания может быть обусловлено значительным количеством сорбированных положительно заряженных ионов металла и концентрации противоионов.

Известно, что полиэлектролитные гидрогели обладают чувствительностью к pH и при изменении pH среды способны к ионизации. Гидрогели, содержащие кислотные группы, набухают в щелочной среде, но подвергается контракции в кислой, в то время как гидрогели с основными группами набухают в кислой среде и подвергаются контракции с повышением pH [5,6]. На рисунке 2 показано, что комплексообразование г-ПАК, г-ПЭИ с ионами переходных металлов сопровождается увеличением pH среды надгелевой жидкости, для всех систем pH меняется от 3,0 до 7,0. При этом повышение pH надгелевой жидкости наблюдается с увеличением мольного содержания г-ПЭИ. Изменение pH среды в процессе комплексообразования может служить количественной мерой глубины протекания реакции. При малом содержании ионов металла большая их часть находится в растворе, что

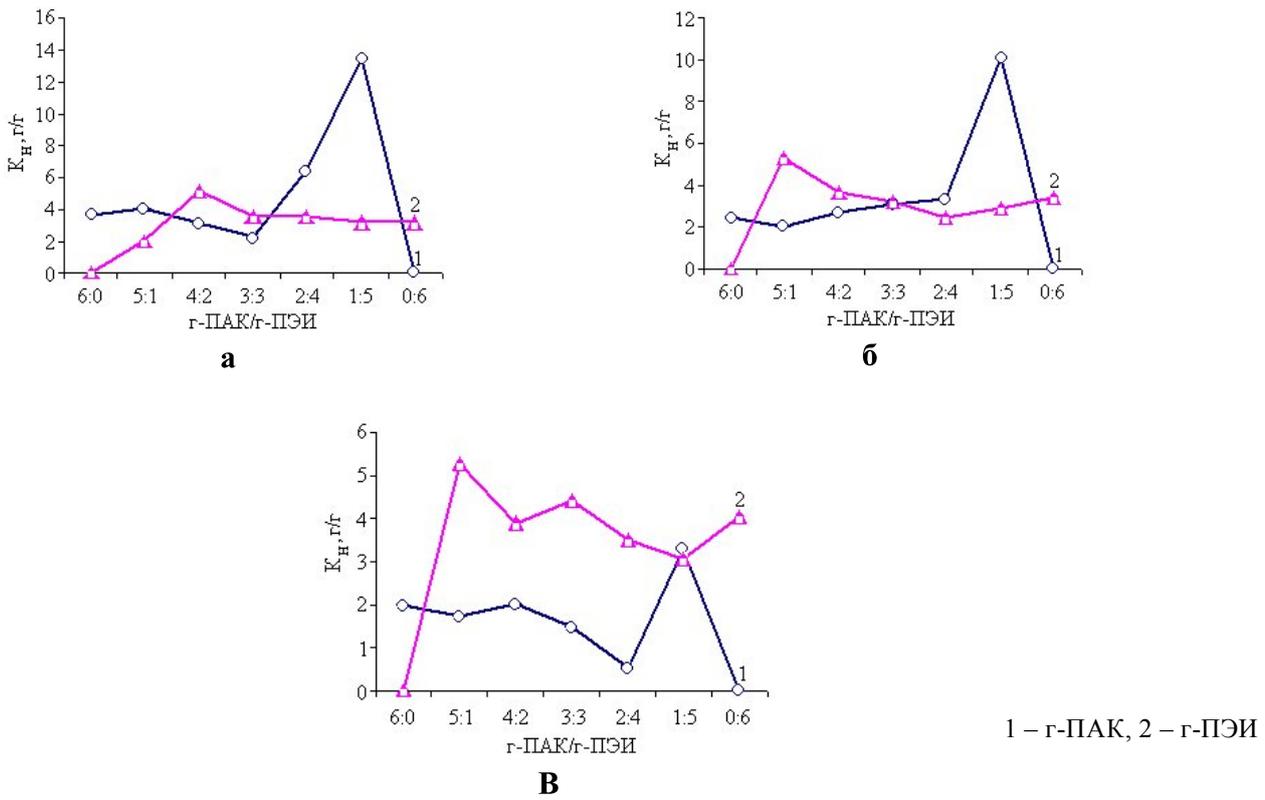


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания от соотношения исходных компонентов а – $CoSO_4$, б – $Ni SO_4$, в – $CuSO_4$

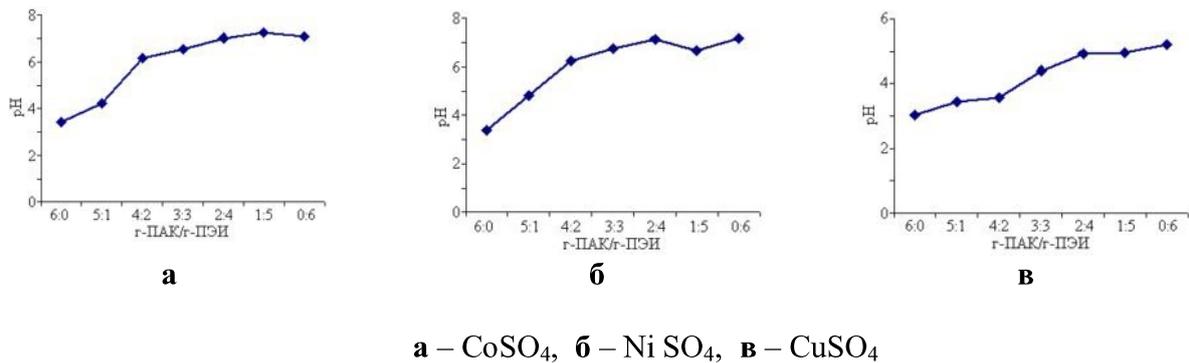


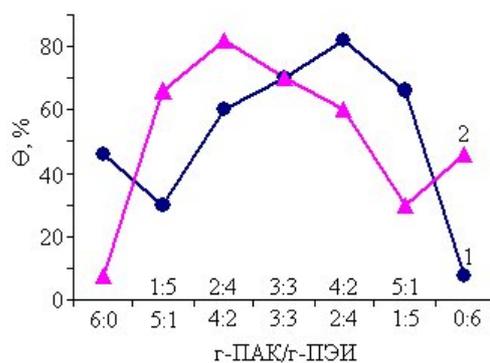
Рис. 2. Зависимость pH раствора от соотношения исходных компонентов

может быть объяснено с позиции установления донановского равновесия между поверхностью гелей и концентрацией функциональных групп сетки и металла.

Полимерные композиты на основе трехмерных структур полиакриловой кислоты и полиэтиленimina содержат amino- и карбоксильные группы, которые способны взаимодействовать с ионами переход-

ных металлов с образованием тройных полимер-металлических комплексов. Способность интергелевых композитов сорбировать ионы металлов дает возможность использовать их в качестве полимерных сорбентов для концентрирования и извлечения ионов тяжелых металлов из промышленных стоков и загрязненных почв. В связи с этим определена степень связывания гидрогелей ПАК, ПЭИ и их композиций с ионами кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

На рисунке 3 показана зависимость степени связывания иона кобальта системой г-ПАК/г-ПЭИ от соотношения исходных компонентов. Установлено, что с увеличением в композиции количества геля полиэтиленimina кривые исследуемой зависимости имеют экстремальный характер.



1 – г-ПАК, 2 – г-ПЭИ

Рисунок 3 – Зависимость степень связывания иона кобальта гидрогелями ПАК, ПЭИ от соотношения исходных компонентов

Таблица 1

Степень связывания гидрогелей полиакриловой кислоты и полиэтиленimina и их композиций с солями переходных металлов

| C _{ПАК} /C _{ПЭИ} | Степень связывания, % | | |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| | CoSO ₄ | Ni SO ₄ | CuSO ₄ |
| 6:0 | 23 | 1 | 4 |
| 5:1 | 15 | 2 | 20 |
| 4:2 | 30 | 16 | 37 |
| 3:3 | 35 | 1 | 53 |
| 2:4 | 41 | 28 | 13 |
| 1:5 | 33 | 44 | 65 |
| 0:6 | 4 | 50 | 58 |

Подобные зависимости были получены также для ионов меди и никеля, полученные данные сведены в таблице 1. Из анализа данных таблицы 1 следует, что наибольшая степень связывания композиций гидрогелей с ионами кобальта наблюдается при соотношении ПАК:ПЭИ=2:4 (41%), меди – 1:5 (65%), никеля – 1:5 (50%), а наименьшая степень связывания наблюдается для соли никеля при соотношении ПАК:ПЭИ=3:3 (1%).

Как известно, процесс сорбции ионов металлов гидрогелями можно доказать методом УФ-спектроскопии, т.к. интенсивность поглощения любого соединения зависит от его концентрации. В связи с этим были записаны УФ-видимые спектры растворов сульфатов кобальта, никеля и меди после сорбции из растворов солей катионов металлов композициями ПАК/ПЭИ различного состава. Результаты проведенных УФ-спектроскопических исследова-

Таблица 2

**Интенсивность поглощения растворов сульфатов кобальта, никеля и меди
в УФ-видимой области после сорбции катионов металлов композициями гидрогелей**

| $C_{\text{ПАК}}/C_{\text{ПЭИ}}$ | Интенсивность, E | | |
|---------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | CoSO_4 | Ni SO_4 | CuSO_4 |
| 6:0 | 0,0342 | 0,0399 | 0,0686 |
| 5:1 | 0,0538 | 0,0406 | 0,0401 |
| 4:2 | 0,0669 | 0,0476 | 0,0245 |
| 3:3 | 0,0616 | 0,0149 | 0,0726 |
| 2:4 | 0,0209 | 0,0048 | 0,0401 |
| 1:5 | 0,0208 | 0,0031 | 0,0396 |
| 0:6 | 0,0211 | 0,0086 | 0,0228 |

ний представлены в таблица 2. Измерение интенсивности полос поглощения растворов солей проводилось при длине волны CoSO_4 $\lambda = 515\text{nm}$, NiSO_4 $\lambda = 395\text{nm}$, CuSO_4 $\lambda = 715\text{nm}$, характерных для данных соединений.

Из анализа данных таблицы 2 видно, что наибольшая интенсивности полос поглощения растворов солей d-металлов наблюдается при соотношении ПАК:ПЭИ=4:2 (0,0669 E) для кобальта, никеля – 4:2(0,0476 E), меди – 3:3 (0,0726 E), а наименьшая интенсивности полос поглощения наблюдается для соли никеля при соотношении ПАК:ПЭИ=1:5 (0,0031 E).

На рисунке 4 показано изменение интенсивности поглощения иона кобальта от соотношения исходных компонентов в результате сорбции системой гидрогелей. Как видно из этого рисунка, наибольшая интенсивность наблюдается после сорбции катиона г-ПАК/г-ПЭИ=4:2, дальнейшее увеличение доли г-ПЭИ приводит к снижению интенсивности поглощения.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что коэффициент набухания полимерных

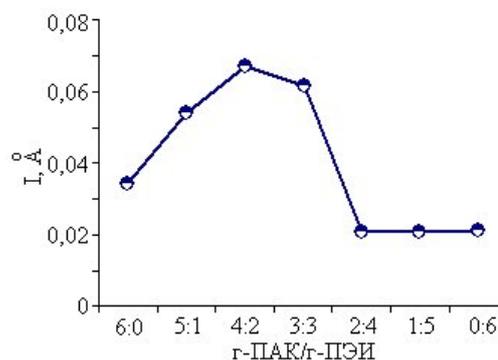


Рис. 4. Изменение интенсивности поглощения иона кобальта от соотношения исходных компонентов

гидрогелей ПАК и ПЭИ, с сорбированными ионами переходных металлов, степень связывания ионов переходных металлов изучаемыми композициями зависит от соотношения исходных гидрогелей.

Список литературы

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Литманович Е.А. Взаимодействие противоположно заряженных сетчатых и линейных полиэлектролитов // Докл. АН СССР. 1986. Т.288. №6. С. 1408–1411.
2. Ольдржих М., Милан Т. Акриловые полимеры. Москва – Ленинград: Химия. 1966. С. 150.
3. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука. 1986. С. 304.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Наука. 1963. С. 314.
5. Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. Т.64. №5. С. 505–523.
6. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолек. соед. 2000. Т.42. №12. С. 2328–2352.