УДК 541.132/.132.4:541.49

САМООРГАНИЗАЦИЯ, ВЗАИМНАЯ АКТИВАЦИЯ И СОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ГИДРОГЕЛЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА, КАК РЕЗУЛЬТАТ ИХ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

SELF-ORGANIZATION, MUTUAL ACTIVATION AND SORPTION OF LANTHANUM IONS BY HYDROGELS OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE, AS A RESULT OF THEIR REMOTE INTERACTION

Джумадилов Талкыбек Кожатаевич
доктор химических наук, профессор
главный научный сотрудник,
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
jumadilov@mail.ru

Кондауров Руслан Геннадьевич
научный сотрудник,
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
r-kondaurov@mail.ru

Хакімжанов Серғали Айдарұлы
инженер,
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
sergali1994@inbox.ru

Аннотация. Аннотация. Изучена сорбция ионов лантана интергелевой системой, состоящей из гидрогеля полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП). Исследованы дистанционное взаимодействие и взаимная активация полимерных гидрогелей в интергелевой системе. Максимальная степень извлечения ионов лантана происходит при равном мольном соотношении гидрогелей в интергелевой системе и составляет 64 %. Полученные результаты показали значительные изменения электрохимических, конформационных и сорбционных свойств исходных полимерных гидрогелей в интергелевой системе.

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

Jumadilov Talkybek Kozhatayevich
Doctor of chemical sciences, professor,
Chief researcher,
Institute of chemical sciences
after A.B. Bekturov
jumadilov@mail.ru

Kondaurov Ruslan Gennadievich
PhD, Researcher
Institute of chemical sciences
after A.B. Bekturov
r-kondaurov@mail.ru

Khakimzhanov Sergali Aidaruly
Engineer,
Institute of chemical sciences
after A.B. Bekturov
sergali1994@inbox.ru

Annotation. Sorption of lanthanum ions by an intergel system consisting of polymethacrylic acid hydrogel (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine hydrogel (hP4VP) was studied. Remote interaction and mutual activation of polymer hydrogels in the intergel system were studied. The maximum degree of extraction (64 %) of lanthanum ions occurs at an equal molar ratio of the hydrogels in the intergel system. The obtained results were showed significant changes in electrochemical, conformational and sorption properties of the initial polymer hydrogels in the intergel system.

Keywords: intergel systems, remote interaction, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, sorption, La^{3+} ions.

Известно, что к высокоселективным полимерным структурам относят полимерные гидрогели, имеющие в своей структуре функциональные группы, способные связывать ионы металлов. Это способствует тому, что такие полимеры обладают сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, в том числе к ионам редкоземельных элементов. Была изучена сорбция ионов La^{3+} интергелевой системой: слабокислотный гидрогель полиметакриловой кислоты (гПМАК), содержащий функциональные кислотные карбоксильные группы –СООН, и слабоосновной гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП). Также было изучено дистанционное взаимодействие и взаимная активация полимеров.

Предыдущими исследованиями [1–4] показано, что дистанционное взаимодействие редкосшитых гидрогелей на основе кислотных и основных гидрогелей виниловых полимеров приводит к существенному изменению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств исходных полимеров; в результате дистанционного взаимодействия формируются функциональные группы без противоионов, стабилизированные внутримолекулярными взаимодействиями; электрохимические и конформационные изменения макромолекул приводят к значительному росту сорбционной способности интергелевой системы, состоящей из двух гидрогелей; «эффект дальнодействия» при определенных условиях приводит к высокой селективности по отношению к ионам металлов. В частности, были определены селективные интергелевые системы на основе гидрогелей ПМАК и П4ВП к ионам лантана. Изученные гидрогели отличаются тем, что в компонентах интергелевых систем функциональные группы находятся на разных полимерах.

Изучен процесс активации интергелевой системы гПМАК : гП4ВП в водной среде в течение 2 суток, в ходе которого были измерены удельная электропроводность и pH водных растворов и степень набуха-

ния полимерных гидрогелей. Исходные гидрогели были предварительно подвергнуты набуханию в дистиллированной воде в течение 48 часов. В ходе процесса активации происходит дистанционное взаимодействие гидрогелей, в результате которого происходят изменения конформационных и электрохимических свойств полимеров. По полученным данным было отмечено плавное увеличение значений удельной электропроводности водных растворов и заметное увеличение концентрации ионов водорода, что указывает на усиление диссоциации кислотных карбоксильных групп в цепи макромолекул полиметакриловой кислоты. Также в течение процесса происходит увеличение значений степени набухания гидрогелей; при равном мольном соотношении гидрогелей, степень набухания гидрогеля полиметакриловой кислоты принимает значение α = 19,0, в сравнении, данный гидрогель вне интергелевой системы имеет степень набухания α = 12,4. Это происходит вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных карбоксилат-анионов в звеньях макромолекул полиметакриловой кислоты за счет дополнительной диссоциации карбоксильных групп. В результате диссоциации образуются кинетически свободные ионы водорода в водном растворе, что подтверждается экспериментальными данными. Так, особенно заметно увеличение кислотности растворов при соотношении гидрогелей ПМАК : П4ВП равным 3 : 3, где pH = 5,1 после 48 часов активации. Также наблюдается резкое увеличение степени набухания гидрогеля поли-4-винилпиридина (до 3 раз), имеющего сравнительно небольшую степень набухания (α = 1,0) в водной среде вне интергелевой системы.

Активированные гидрогели были использованы для процесса сорбции ионов лантана из водного раствора нитрата лантана, концентрацией $C(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ = 100 мг/л. В течение процесса измерялись такие параметры растворов, как удельная электропроводность, pH, концентрация соли и определены степени набухания полимеров. Наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам La^{3+} проявила интергелевая система при мольном соотношении полимерных гидрогелей ПМАК : П4ВП, равным 3 : 3, при этом, согласно результатам остаточной концентрации соли в растворе, наибольшая степень сорбции (64 %) наблюдается через 4 часа после начала процесса сорбции. По данным удельной электропроводности растворов было установлено небольшое возрастание данного параметра во времени; максимальные значения достигаются через 24 часа. Более того, анализируя данные pH растворов, было установлено, что в процессе сорбции кислотность растворов увеличивалась за счет замещения ионами La^{3+} ионов H^+ в структуре полиметакриловой кислоты, тем самым вытесняя последние в раствор. Сравнивая степени набухания полимеров в дистиллированной воде и в растворе нитрата лантана, установлено, что в растворе данной соли степени набухания становятся несколько ниже по мере сорбции за счет того, что звенья полимеров становятся менее ионизованными и молекулы полимеров стремятся к более энергетически выгодной форме – в более свернутое состояние.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты и соответствующие выводы являются основой разработки современных технологий параллельного и последовательного извлечения ионов редкоземельных металлов из промышленных и сточных растворов различных отраслей, включая нефтяную промышленность.

Литература:

1. Некоторые особенности взаимодействия полимерных гидрогелей с низкомолекулярными солями / Б.Т. Алимбекова [и др.] // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – V. 5. – С. 28–32.

2. Влияние исходного состояния гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина на их электрохимические и объемно-гравиметрические свойства в интергелевой системе / Т.К. Джумадилов [и др.] // Журнал химии и химической технологии. – 2015. – № 4. – С. 459–462.

3. Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г. Интергелевые системы – высокоэффективный инструмент для экстракции редкоземельных элементов из промышленных растворов // Работа IV Международного Кавказского Симпозиума по полимерам и современным материалам, Батуми, Грузия, 2015. – 64 с.

4. Джумадилов Т.К. Электрохимическое и конформационное поведение интергелевой системы основанной на редкосшитых поликислот и поливинилпиридинов // Работа Международной конференции Литовского химического общества «Химия и химическая технология», Каунас, Литва, 2014. – С. 226–229.

References:

1. Some features of the interaction of polymer hydrogels with low molecular weight salts / B.T. Alimbekova [etc.] // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – V. 5. – P. 28–32.

2. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in intergel system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel / T.K. Jumadilov // Journal of chemistry and chemical technology. – 2015. – № 4. – P. 459–462.

3. Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Intergel systems – highly effective instrument for rare earth elements extraction from industrial solutions // Proceedings of 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia, 2015. – 64 p.

4. Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare cross-linked polyacid and polyvynilpyridines // International Conference of Lithuanian Chemical Society «Chemistry and Chemical Technology» Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. – P. 226–229.