

УДК 661.183.123.2

Синтез полимеров на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля и аминов как возможных сорбентов солей ртути и урана

В. К. СТАНКЕВИЧ, Г. Р. КЛИМЕНКО, Н. А. ЛОБАНОВА, Т. А. ЛЕЛЮХ, Г. А. ВОЛКОВ, Б. Ф. КУХАРЕВ

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 66403 (Россия)

E-mail: val_stankevich@irioch.irk.ru

(Поступила 16.11.10; после доработки 02.03.11)

Аннотация

Модифицированием поливинилглицидилового эфира этиленгликоля аммиаком и этилендиамином получены сшитые сополимеры. Определена их сорбционная емкость и коэффициенты распределения металлов для водных растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и UO_2Cl_2 .

Ключевые слова: поливинилглицидиловый эфир этиленгликоля, модифицирование, аммиак, этилендиамин, сорбенты, нитрат ртути (II), уранилхлорид

ВВЕДЕНИЕ

Среди таких загрязнителей сточных вод, как тяжелые металлы, наибольшую опасность представляют соли ртути и урана. Это связано с известной способностью первых к миграции и биоконцентрированию [1, 2] и с радиоактивностью вторых [3].

В настоящее время для очистки сточных вод, как правило, применяют сорбционный метод. При этом в качестве сорбентов широко

ко применяются различные азотсодержащие полимеры [4–8].

С целью разработки новых типов сорбентов нами получены не описанные ранее сшитые, набухающие в воде полимеры **II**, **III** на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля аммиака и этилендиамина (схема 1).

Наличие в их молекуле гидроксила в β -положении к аминогруппе обеспечивает образование хелатных комплексов с катионами металлов.

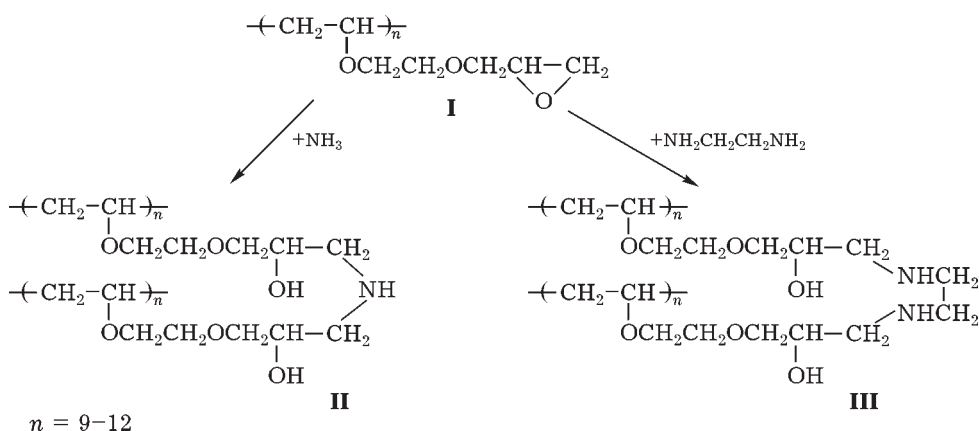


Схема 1.

С учетом этого нами изучены сорбционные свойства полимеров **II**, **III** по отношению к $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и UO_2Cl_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный поливинилглицидиловый эфир этиленгликоля **I** получали по методике, описанной в работе [9], полимеризацией винилглицидилового эфира этиленгликоля в присутствии динитрила азобисизомаасляной кислоты.

Полимер II. К 120 мл 15 % водного раствора аммиака (0.1 моль) при перемешивании добавляли 14.4 г (0.1 моль) поливинилглицидилового эфира этиленгликоля **I**. Время реакции составляло 30 мин. Выпавший твердый полимер промывали водой до получения реакции промывных вод рН 7.3 и сушили в вакууме (5 мм рт. ст.) при 80 °С до постоянной массы. Выход полимера **II** составил 14.6 г (96 %). По данным элементного анализа, полимер имел следующий состав (массовая доля, %): С 55.26, Н 9.21, N 4.66. Для $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ вычислено (массовая доля, %): С 55.07, Н 8.91, N 4.59. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3405, 3292, 2925, 2910, 2885, 2830, 1445, 1430, 1325, 1300, 1270, 1215, 1105, 1055, 960, 855, 840.

Полимер III. Аналогично предыдущему синтезу из 24 г 25 % водного раствора этилендиамина (0.1 моль) и 14.4 г (0.1 моль) поливинилглицидилового эфира этиленгликоля **I** получено 16.8 г (97 %) полимера **III**. По данным элементного анализа, полимер имел следующий состав (массовая доля, %): С 53.96,

Н 9.03, N 8.81. Для $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ вычислено (массовая доля, %): С 55.15, Н 9.26, N 8.04. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3430, 3285, 2921, 2869, 1462, 1357, 1324, 1295, 1235, 1203, 1130, 1095, 977, 876, 842.

Полимеры представляют собой порошки желтого цвета, нерастворимые в воде, спирте, ацетоне, бензоле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Спектры снимали на спектрометре Bruker Vertex-70 в таблетках с KBr.

При исследовании сорбционных свойств полимеров **II**, **III** определение ртути проводили атомно-абсорбционным методом на приборе АМА-254 фирмы Лесо, уран определяли флюориметрическим методом на приборе “Флюорат 02-2М” (фирма “Люмэкс”, С.-Петербург).

Исходная концентрация раствора нитрата ртути была 4.9 мг/л, хлористого уранила – 4.0 мг/л. Масса сорбента при поглощении солей ртути составляла 0.2 г, в случае использования хлористого уранила – 0.1 г. Объем раствора солей составлял 100 мл, время контакта (при перемешивании) – 2 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе полимеров в реакцию вводили 1 моль амина в расчете на одно элементарное звено поливинилглицидилового эфира этиленгликоля **I**. Однако, судя по данным элементного анализа, полученные полимеры **II** и **III** содержат около 0.5 моля амина на элементарное звено полиэфира **I**.

ТАБЛИЦА 1

Сорбционная емкость полимеров **II**, **III** и коэффициенты распределения металлов (D)

Сорбенты	Сорбируемая соль	Концентрация соли в равновесном растворе (c_1), мг/л	Равновесное содержание соли в сорбенте (c_2), мг/г	$D = c_2/c_1$, мл/г
Полимер II	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.64	2.130	3328
Полимер III	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1.58	1.66	1051
Полимер II	UO_2Cl_2	3.5	0.500	143
Полимер III	UO_2Cl_2	2.5	1.500	600
Активированный уголь				
АВЗ-НТ-3.0	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.09	0.007	77.8
То же	UO_2Cl_2	0.07	0.002	28.6

В ИК-спектрах полимеров по сравнению со спектром исходного поливинилглицидилового эфира этиленгликоля **I** отсутствуют полосы 3065, 1255, 910 см⁻¹, относящиеся к эпоксигруппе, и появляются полосы 3430, 3405, 3292, 3285 см⁻¹, что свидетельствует о полном раскрытии эпоксидного цикла и образовании гидроксильной и аминогрупп.

Полимеры **II**, **III** были испытаны в качестве сорбентов на модельных растворах нитрата ртути и хлористого уранила. Для сравнения в тех же условиях исследовали распространенный в практике активированный уголь (АВЗ-НТ-3.0). Результаты испытаний (табл. 1) показывают, что полученные полимеры **II**, **III** обеспечивают хорошее извлечение (коэффициент распределения по ртути и по урану равен 3328 и 600 мл/г соответственно) и превосходят результаты, полученные в случае использования активированного угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействием поливинилглицидилового эфира этиленгликоля с аммиаком и этилендиамином получены сшитые полимеры, содержащие гидроксильные и аминогруппы, активные для комплексообразования.

Установлено, что полученные полимеры содержат 1 моль амина на два элементных звена поливинилглицидилового эфира этиленгликоля.

Определена сорбционная емкость и коэффициенты распределения для нитрата ртути и хлористого уранила.

Показано, что по этим параметрам полученные полимеры существенно превосходят активированный уголь АВЗ-НТ-3.0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000.
- 2 Волох А. А., Колесов А. В. // Тез. докл. Междунар. конф. "Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способах его предотвращения и ликвидации". Иркутск, 2000. С. 19.
- 3 Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970.
- 4 Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.
- 5 Химически активные полимеры и их применение. Л.: Химия, 1969.
- 6 Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Л.: Госхимиздат, 1960.
- 7 Антоник Л. М., Лопырев В. А., Тиунов М. П., Долгушин Г. В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 32. С. 1759.
- 8 Амосова С. В., Шаулина Л. П., Ратовский Г. В., Голентовская И. П., Смагунова М. И., Бирюкова Е. И., Живетьева С. А. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 6. С. 831.
- 9 Минакова Т. Т., Морозова Л. В., Трофимов Б. А. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 22. С. 2734.