



УДК 541.64: 544.726

Синтез и свойства катионообменного полимерного сорбента на основе карбоксилированного полиэтилена

Ильичева Н.С., Китаева Н.К., Дуфлот В.Р.

Обнинский филиал ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Обнинск

Поступила в редакцию 2.02.2010 г.

Аннотация

Синтезирован новый полимерный слабокислотный катионный сорбент методом радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на порошок полиэтилена. Проведена оптимизация условий полимеризации и содержания ионогенных групп. Изучены основные сорбционные параметры катионного сорбента.

Ключевые слова: сорбент, радиационная прививочная полимеризация, порошок полиэтилена, полиакриловая кислота

A new polymeric cationic sorbent were synthesized by a radiation-initiated graft polymerization acrylic acids on a polyethylene powder. The conditions of polymerization and the content of ionic groups in sorbent were optimized. There were studied the main sorption parameters of cationic sorbent.

Key words: sorbent, radiation-initiated graft polymerization, powder polyethylene, polyacrylic acid

Введение

Ионнообменные сорбенты широко используются в различных технологических процессах очистки жидкостей. Применение на первой ступени очистки слабокислотного катионного сорбента с функциональными группами карбоксильного типа позволяет уменьшить ионную нагрузку на последующий слой сильнокислотного катионита.

Карбоксильный катионообменный сорбент может использоваться для селективного извлечения ионов переходных металлов, благодаря образованию прочных координационных связей, а также в ионной хроматографии для определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония [1]. Таким образом, область применения карбоксильных катионообменных сорбентов постоянно расширяется и, следовательно, поиск новых подходов к синтезу таких сорбентов остается актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование и оптимизация параметров синтеза нового карбоксильного катионообменного сорбента методом радиационной

прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) на порошок полиэтилена (ПЭ) и изучение основных его сорбционных свойств.

Теоретическая часть

Авторами статьи в работе [2] рассмотрены основные закономерности процесса радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) на полиэтилен (ПЭ), схема которой приведена на рис. 1.

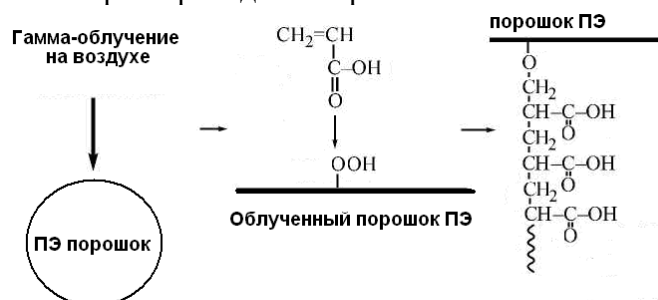


Рис. 1. Схема пострадиационной прививочной полимеризации АК на порошок ПЭ

Важнейшая характеристика любого сорбента – его сорбционные свойства, в частности, для ионнообменного сорбента – ионнообменные свойства. Известно, что наиболее медленная стадия ионной адсорбции – диффузия внутри частицы ионита, она и определяет, главным образом, скорость ионного обмена [3]. Для ее увеличения необходимо увеличить доступность функциональных групп для ионного обмена. На рис. 1 видно, что ионнообменные свойства сополимера, полученного методом радиационной прививочной полимеризации, будут зависеть как от количества привитых макромолекул ПАК (степень модифицирования), так и от доступности карбоксильных групп ПАК для ионной адсорбции. В свою очередь доступность карбоксильных групп ПАК будет определяться как длиной макромолекулы ПАК, так и ее расположением в полимерной матрице – «макромолекулы, расположенные на поверхности частиц,» более доступны к ионному обмену, чем макромолекулы, расположенные внутри полимера-матрицы. Таким образом, при оптимизации параметров прививочной полимеризации необходимо подобрать такие условия, чтобы привитые макромолекулы ПАК преимущественно располагались на поверхности порошка ПЭ.

Эксперимент

В работе использовали порошки полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 273-00 с размером частиц в интервале от 0,05 до 0,5 мм.

С целью создания центров инициирования прививочной полимеризации порошки ПЭ облучали на гамма-установке ^{60}Co при комнатной температуре на воздухе мощностью дозы 0,7 Гр/с до поглощенной дозы 150 кГр.

Прививочную полимеризацию АК, очистка которой специально не проводилась, осуществляли в стеклянном реакторе в среде инертного газа (азота) в присутствии ионов железа (II) при температуре $85 \pm 1^\circ\text{C}$. Степень модифицирования (P , %) определяли гравиметрически, как отношение массы привитой полиакриловой

кислоты (ПАК) к массе исходного ПЭ. Концентрацию ионов железа в растворе измеряли спектрофотометрически по сульфосалициловому комплексу [4].

Количественно способность полученного сорбента к ионной адсорбции оценивали по величине ионной адсорбции (a , ммоль/г), равной количеству молей ионов, адсорбированных на 1 г сорбента.

Сорбцию ионов металлов изучали в статическом режиме методом ограниченного объема [5]. Концентрацию сорбируемого иона в растворе определяли спектрофотометрически (ионы меди (II) и марганца (II)) и титриметрически (ионы натрия и аммония). Измерение оптической плотности растворов проводили на концентрационном фотоэлектроколориметре КФК-3-01 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см.

Максимальную величину ионной адсорбции ($a_{\text{макс}}$, ммоль/г) определяли по содержанию карбоксильных групп в сорбенте и рассчитывали по формуле:

$$a_{\text{макс}} = \frac{P \cdot 1000}{(P + 100) \cdot M},$$

где P – степень модифицирования, %; M – молярная масса акриловой кислоты (72 г/моль).

Обсуждение результатов

Синтез сорбента

С целью оптимизации процесса полимеризации было изучено влияние состава прививочного раствора на сорбционные свойства и степень набухания привитого полимера. В работе [6] авторами было установлено, что максимальная степень модифицирования достигается при проведении прививочной полимеризации АК из ее спиртового раствора. Однако, сопоставление величин адсорбции ионов натрия привитыми полимерами, полученными из спиртового, водно-спиртового и водного растворов АК, показало, что величина адсорбции ионов натрия не достигает максимально возможного значения ни для одного из сорбентов (рис. 2). Более того, величина адсорбции практически одинакова для всех сорбентов, полученных из разных прививочных растворов мономера, что, как и ожидалось, связано с конформационной доступностью карбоксильных групп привитых цепей ПАК.

Исследование набухания привитого полимера, полученного из спиртового раствора АК, со степенью прививки 270% показало, что степень набухания в дистиллированной воде достигает почти 150%. При этом исходная гранулированная структура полимера претерпевает значительные изменения и теряет свою первоначальную структуру.

На основании проведенных исследований были выбраны следующие оптимальные параметры прививочной полимеризации:

- мощность поглощенной дозы – 0,7 Гр/с;
- поглощенная доза 150 кГр;
- время полимеризации – 1 ч;
- температура полимеризации – 85 ± 1 °С;
- прививочный раствор – вода.

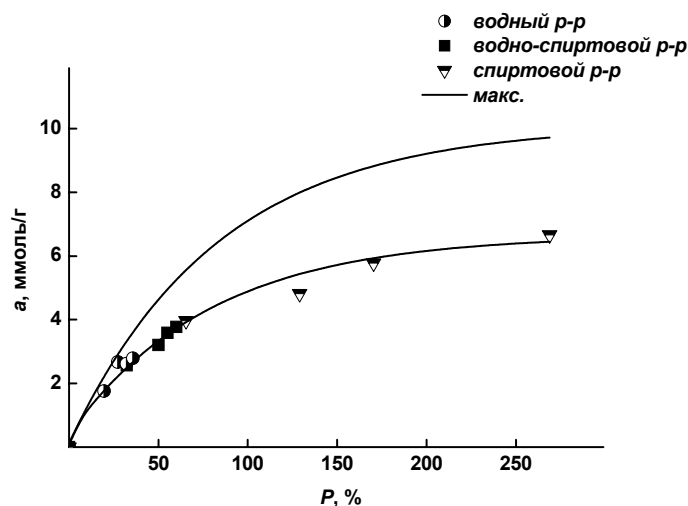


Рис. 2. Зависимость адсорбции иона натрия от степени модифицирования

Сорбционные свойства сорбента

На рис. 3 представлены результаты адсорбции ионов натрия и аммония на ионите в зависимости от степени модифицирования. Видно, что величины адсорбции ионов натрия и аммония практически равны между собой и не достигают максимально возможного значения. Таким образом, не все карбоксильные группы доступны для ионной адсорбции, что связано с пространственной изоляцией этих групп в объеме ПЭ-матрицы.

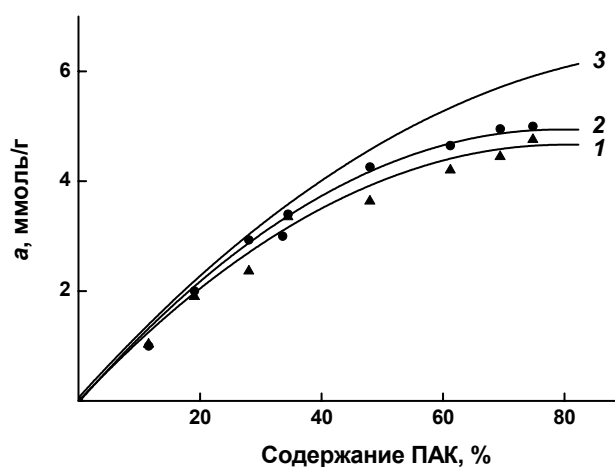
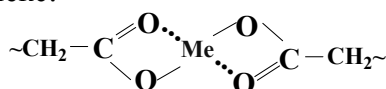


Рис. 3. Зависимость адсорбции ионов натрия (1) и аммония (2) от содержания ПАК по сравнению с максимально возможной (3)
 $C_0(\text{Na}^+) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$; $C_0(\text{NH}_4^+) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$

При наличии в сорбенте карбоксильных групп адсорбция ионов переходных металлов происходит в результате одновременного образования ионной связи и связи по донорно-акцепторному механизму. Чем больше полярность связи $\text{O} \rightarrow \text{Me}$, тем прочнее полимерный комплекс:



Величина адсорбции ионов переходных металлов зависит от ионной формы сорбента. Изучение адсорбции ионов меди (II) на ионите показало, что для сорбента

в NH_4 -форме величина адсорбции по ионам меди (II) достигает 0,72 ммоль/г, тогда как для сорбента в Na-форме – 0,55 ммоль/г, а для сорбента в H-форме – 0,09 ммоль/г (табл. 1). Такое различие в способности к ионной адсорбции связано с эффективностью протекания реакций ионного обмена сорбируемого и вытесняемого из ионита иона: в случае применения сорбента в H-форме – реакция ионного обмена затруднена, в случае применения сорбента в Na-форме – реакция ионного обмена протекает достаточно эффективно, а в случае применения сорбента в NH_4 -форме сорбция иона меди (II) происходит не только в результате ионного обмена, но также сопровождается образованием устойчивого аммиачного комплекса.

Таблица 1. Влияние ионной формы катионита на величину адсорбции ионов меди (II)

Содержание ПАК, %	a, ммоль/г			
	H-форма	Na-форма	NH_4 -форма	макс.
17,8	0,09	0,55	0,72	1,05
19,1	0,10	0,65	0,78	1,11

Изучение адсорбции ионов меди (II) в зависимости от содержания ПАК также показало, что с увеличением содержания ПАК величина адсорбции растет, и ее значение зависит от формы ионита. Так при содержании ПАК ~70% величина адсорбции достигает ~1 ммоль/г для сорбента в Na-форме и ~1,3 ммоль/г для сорбента в NH_4 -форме (рис. 4).

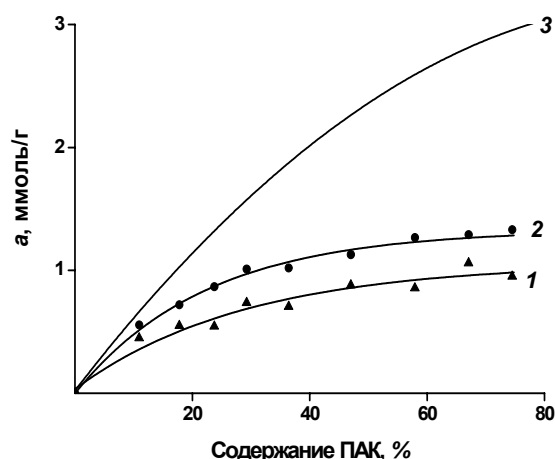


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции ионов меди (II) ионитом в Na-форме (1) и в NH_4 -форме (2) от содержания ПАК по сравнению с максимально возможной (3)

Условия применения слабокислотных катионитов отличаются от условий использования катионитов сильнокислотных, которые обладают практически постоянной емкостью по обмену катионов в широком диапазоне pH. Изучение зависимости адсорбции ионов меди (II) сорбентом в NH_4 -форме, содержащим 46,6% ПАК, от pH раствора показало, что она максимальна при pH ~ 6 (рис. 5).

Практическое применение разработанный катионный сорбент может найти в качестве защитного слоя в хроматографической колонке генератора технеция-99m, применяемого в ядерной медицине [7]. Назначение защитного слоя – предотвращение выноса в элюат ионов марганца (II), образующихся под действием излучения в окислительно-восстановительном процессе MnO_2 с хлорид-ионами.

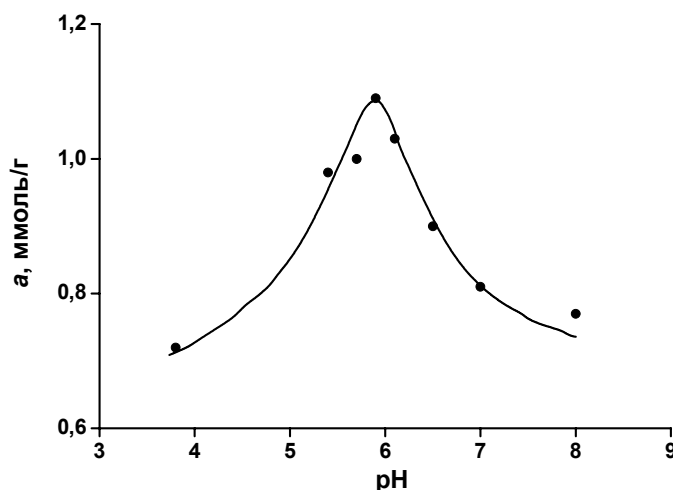


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции ионов меди (II) от pH

Содержание ионов марганца (II) в элюате из колонки генератора технеция-99m не должно превышать $1,0 \text{ мг/м}^3$ [8]. Использование катионообменного сорбента на основе карбоксилированного ПЭ обеспечивает надлежащее качество элюата из хроматографической колонки генератора технеция-99m за счет эффективной сорбции ионов марганца (II). В результате кинетических экспериментов установлено, что при элюировании с периодичностью 1 сутки концентрация ионов марганца (II) в элюате была равна $2,5 \pm 0,2 \text{ мг/м}^3$, а в интервале 2 ... 12 суток $< 0,05 \text{ мг/м}^3$.

Заключение

В результате оптимизации условий прививочной полимеризации и содержания ионогенных групп получен новый катионный сорбент, способный прочно удерживать ионы переходных металлов путем связывания их в полимерный комплекс. Благодаря этому катионный сорбент может быть использован для извлечения и концентрирования из водных растворов небольших (следовых) количеств ионов переходных металлов.

Использование в хроматографической колонке генератора технеция-99m разработанного сорбента на основе карбоксилированного полиэтилена в Na-форме позволит упростить технологию производства генератора технеция-99m, исключить попадание катионов марганца (II) в элюат и обеспечит высокий и стабильный выход радионуклида $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в течение всего срока эксплуатации генератора [7].

Еще одним направлением применения синтезированного катионного сорбента может быть использование его в каталитических процессах превращения ненасыщенных углеводородов, изомеризации и полимеризации в качестве полимерного носителя для иммобилизации соединений переходных металлов [9].

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 01.164.12.НВ13, финансируемого Роснаукой

Список литературы

1. Синявский В.Г. Селективные иониты. Киев: Техника, 1967. 167 с.
2. Китаева Н.К. Синтез и регулирование свойств мембран из полиэтилена с привитой полиакриловой кислотой / Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2001. 106 с.
3. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.
4. ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Методы определения общего железа». М.: Из-во стандартов, 1982. 11 с.
5. Лакиза Н.В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами / Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 24 с.
6. Ильичева Н.С., Китаева Н.К., Дуфлот В.Р. Прививочная полимеризация акриловой кислоты на порошкообразный полиэтилен // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 8. С. 1356-1360.
7. Патент РФ № 2153357. Генератор для получения стерильного радиопрепарата технеция-99m и способ его приготовления.
8. Натрия пертехнетат, 99mTc из генератора, раствор для внутривенного введения. Фармакопейная статья № 42-0018269402.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.

Китаева Наталья Константиновна – к.х.н.,
зав. лабораторией, Обнинский филиал ФГУП
«НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Обнинск, тел.
(48439) 7-47-00

Дуфлот Владимир Робертович – д.х.н.,
заместитель директора по научной работе,
Обнинский филиал ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.
Карпова», Обнинск, тел. (48439) 7-47-20

Ильичева Наталья Сергеевна – аспирант,
Обнинский филиал ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.
Карпова», Обнинск

Kitaeva Natalia K. – Head of laboratory of
Obninsk Branch of the Karpov Institute of Physical
Chemistry; Obninsk, e-mail: kitaeva_n@mail.ru

Dufлот Vladimir R. – Director of Research of
Obninsk Branch of the Karpov Institute of Physical
Chemistry; Obninsk, e-mail: duflot@mail.ru

Ilicheva Natalia S. – Post graduate of Obninsk
Branch of the Karpov Institute of Physical
Chemistry, Obninsk, e-mail: nakat@hotbox.ru