

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОГЕЛЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ИОНАМИ МЕДИ

Мун* Г.А., Кобланов* С.М., Елигбаева** Г.Ж.,
Шайхутдинов** Е.М.

* Казахский национальный университет им. Аль-Фараби

** Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева

Определено, что при взаимодействии геля, содержащего виниловый эфир моноэтаноламина, с ионами меди происходит изменение характера заряда сетки. Набухание геля до взаимодействия определяется протонированными NH-группами, а после – зарядами связанных ионов меди. Протонизация сетки в кислой среде приводит к разрушению комплекса с ионами меди, стабилизированных координационными связями. Это позволяет, в частности осуществлять регенерацию сорбентов, выполненных на основе синтезированных в работе гидрогелей.

It was determined that the interaction of the gel containing vinyl ether of monoethanolamine, with copper ions changes the nature of the charge net. Swelling of the gel before the interaction is determined by the protonated NH-groups, and after - the charges related to copper ions. Protonized net in an acidic medium leads to the destruction of the complex with copper ions, stabilized by coordination bonds. This allows, in particular to the regeneration of the sorbents getting on the basis of the synthesized hydrogels.

Введение. Гидрогели традиционно рассматриваются в качестве перспективного материала для сорбентов различного назначения [1,2], в частности, извлечения металлов. Актуальность разработки материалов для извлечения поливалентных металлов из слабо концентрированных растворов в дальнейшем может только возрасти, так как добыча таких металлов как медь осуществляется из все более бедного сырья, причем значительная доля мирового производства меди связана с гидрометаллургическими методами. В свою очередь, снижение содержания меди в рудах, к которым применяются методы кучного выщелачивания, требует совершенствования методов извлечения ценной компоненты из растворов низкой концентрации, содержащих большое количество примесей.

Сорбция низко- и высокомолекулярных компонент гидрогелями может обуславливаться формированием связей различного типа. В литературе подробно описана сорбция ионов поливалентных металлов, в частности меди, гелями на основе карбоновых кислот [3,4]. В данном случае связывание ионов обуславливается образованием водонерастворимых соединений и сопровождается резким сжатием (коллапсом) сетки. Недостатки методов извлечения металлов, основанных на процессах такого рода, связаны с трудностями регенерации сорбента.

Известны также сорбционные процессы, в которых ионы поливалентных связываются за счет формирования координационных связей с лигандами образующими функциональными группами сетки [5,6]. Преимуществом таких сорбентов является возможность сравнительно простой регенерации, так как образующийся комплекс достаточно лег-

ко разрушается, например, при изменении кислотности среды. Более того, в данном случае извлечение ионов меди из раствора может идти в непрерывном режиме, так как высвобождение извлекаемой компоненты из вещества гидрогеля может протекать под воздействием электрического тока.

Таким образом, представляет интерес расширение ассортимента гидрогелей, способных связывать поливалентные металлы за счет лигандами образующих групп, а также дальнейшее исследование сорбции меди такими сетками.

Материалы и методы. Синтез геля на основе виниловых эфиров моноэтаноламина (ВЭМЭА) и этиленгликоля (ВЭЭГ) проводили методом радиационного инициирования в водном растворе. Мономеры очищались многократной перегонкой под вакуумом. Были синтезированы гели мольного состава $[ВЭМЭА]:[ВЭЭГ] = 13:87$ и $26:74$.

Использовали низкомолекулярные соли $CuCl_2$ и KCl марки ч.д.а. без дополнительной очистки.

Степень набухания гелей определяли, регистрируя изменение их линейных размеров при помощи катетометра и последующего пересчета к объему при известной геометрии образца.

В экспериментах регистрировали зависимости относительного объема геля V/V_0 (где: V_0 – объем синтезированного геля, V – объем геля в условиях опыта) от времени (кинетические кривые) при помещении набухших гелей в растворы низкомолекулярных солей различных концентраций.

Результаты и обсуждение. На рис.1 представлено сопоставление кинетических кривых для относительного объема гидроге-

ля сополимера ВЭМЭА-ВЭЭГ в растворах хлоридов калия и меди (2+) одинаковой концентрации. Видно, что в обоих случаях при малых временах взаимодействия геля и раствора имеет место уменьшение относительного объема гидрогеля, причем ход кривых на начальном участке практически одинаков. При используемом значении концентрации наблюдалась практически полная сорбция ионов меди из окружающего раствора, который обесцвечивался, а образец геля приобретал интенсивную темно-синюю окраску.

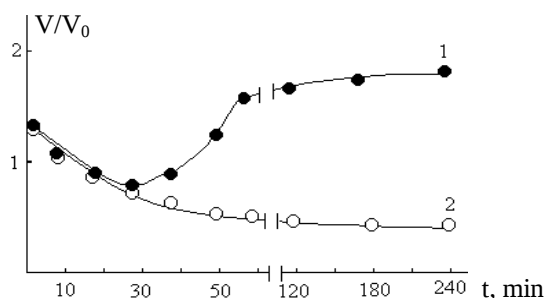


Рис. 1. Сопоставление кинетики изменения относительного объема гидрогелей сополимера в растворах хлоридов меди (1) и калия (2), [ВЭМЭА]:[ВЭЭГ]=13:87 мол.%; [KCl]= [CuCl₂] = 0,05 моль/л.

Это позволяет утверждать, что

а) набухание синтезированных сеток определяется протонизацией NH_2 -групп, т.е. исходный гель является катионным, б) при малых временах взаимодействия геля и раствора его коллапс обусловлен только факторами электростатической природы.

Действительно, выраженный коллапс образца геля в растворе соли, не связанный с химическими реакциями с участием функциональных групп сетки, определяется снижением электростатической компоненты давления набухания, причем этот механизм проявляется одинаково для любых низкомолекулярных электролитов и любых полиэлектролитных сеток.

При больших временах взаимодействия катионной сетки с раствором хлорида меди наблюдается увеличение степени набухания геля. При этом равновесная степень набухания в таком растворе принимает значение выше исходного.

Это позволяет предположить, что сетка приобретает существенный дополнительный заряд в результате образования координационных связей между ее NH_2 -группами и ионами меди. Схема процесса, ответственного за приобретение заряда показана на рис. 2.

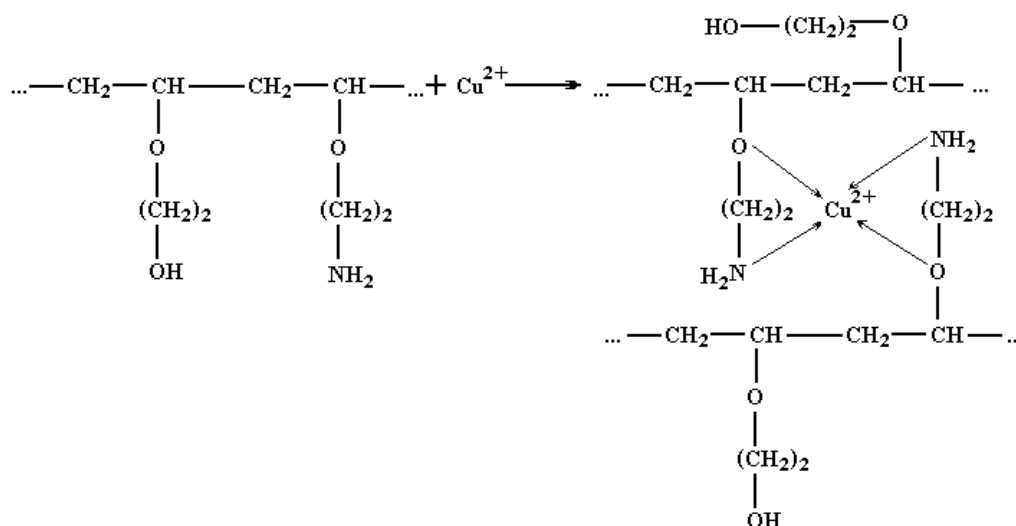


Рис. 2. Схема реакции связывания ионов меди аминными функциональными группами мономерных звеньев ВЭМЭА.

Можно также сделать вывод, что характерное время реакции между функциональными группами геля и ионами меди намного превышает характерное время реакции геля на изменение ионной силы окружающего раствора, что и позволяет четко разделить процесс, выражаемой кривой 1, рис. 1 на две стадии.

Таким образом, реакция между функ-

циональными группами геля и ионами меди приводит к изменению характера носителя заряда сетки. В сходном состоянии ее набухание обеспечивалось протонированными NH_2 -группами, а после взаимодействия – ионами меди, удерживаемыми в объеме сетки координационными связями.

Сделанный вывод подтверждается также измерениями, проведенными при других

концентрациях хлорида меди (рис.3). Видно, что увеличение концентрации меди приводит к монотонному увеличению степени набухания сетки. При этом для всех кривых, представленных на рисунке 3, характерно наличие минимума степени набухания, разделяющего стадию коллапса и стадию набухания.

Дополнительным подтверждением полиэлектролитного характера полученной в результате взаимодействия сетки служат результаты, полученные при внесении в раствор низкомолекулярного электролита, не вступающего в химическую реакцию с веществом сетки (хлорида калия). Наличие данного компонента в растворе приводит к монотонному уменьшению степени набухания (рис. 1, кривая 2), что характерно для любых полиэлектролитных сеток.

Десорбция ионов Cu^{2+} из гидрогелевой полимерной матрицы легко протекает в кислой среде (рис. 4). При этом гидрогель набухает, теряя синюю окраску, а внешний раствор заметно окрашивается.

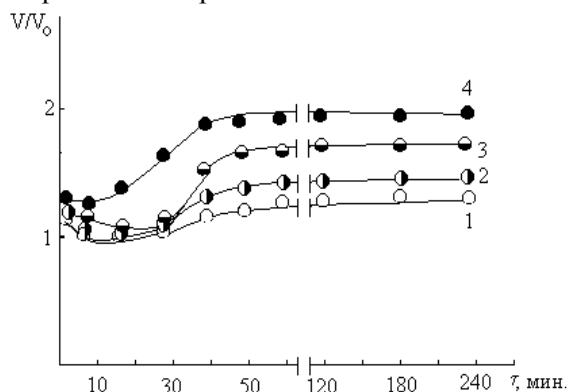


Рис. 3. Влияние концентрации раствора CuCl_2 на кинетику набухания гидрогелей сополимеров ВЭМЭА и ВЭЭГ; $[\text{ВЭМЭА}] : [\text{ВЭЭГ}]$, мол. % = 13: 87; $[\text{CuCl}_2]$, моль/л.=0,001 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4).

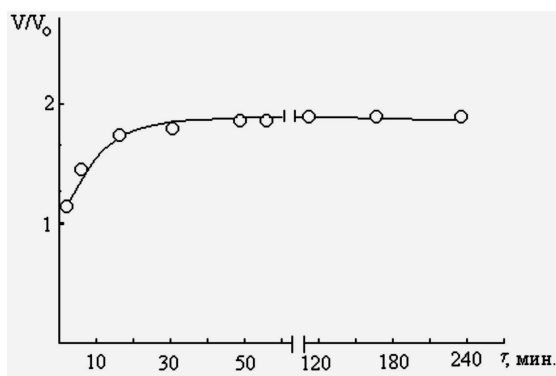


Рис. 4. Кинетика увеличения степени набухания геля ВЭМЭА-ВЭЭГ- Cu^{2+} при десорбции ионов меди; $[\text{ВЭМЭА}]:[\text{ВЭЭГ}]=13:87$ мол.%; $\text{pH}=2.2$.

Десорбция сопровождается существенным увеличением степени набухания, что объясняется протонизацией аминных групп в кислой среде. Измерения, представленные на рисунке 5, относятся к случаю сетки ВЭМЭА-ВЭЭГ- Cu^{2+} , полученного при $[\text{CuCl}_2] = 0,001$ моль/л.

Протонизация указанных групп, во-первых, приводит к разрушению координационных связей, а, во-вторых, способствует вытеснению положительно заряженных ионов меди из вещества сетки вследствие электростатического отталкивания.

Заключение. Таким образом, при взаимодействии геля, содержащего виниловый эфир моноэтаноламина, происходит изменение характера заряда сетки. Набухание геля до взаимодействия определяется протонированными NH -группами, а после – зарядами связанных ионов меди. Полученная в результате связывания ионов меди сетка обладает свойствами полиэлектролита, т.е. ее степень набухания уменьшается за счет экранирующего действия ионов низкомолекулярного электролита. Протонизация сетки в кислой среде приводит к разрушению комплекса с ионами меди, стабилизированных координационными связями. Это позволяет, в частности осуществлять регенерацию сорбентов, выполненных на основе синтезированных в работе гидрогелей.

Литература

1. Güven, O., Şen, M., Karadağ, E., Saraydin, D., 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Rad. Phys. Chem.*, 56, 381-386.
2. Yamashita K., Nishimura T., Nango M. Preparation of IPN-type stimuli-responsive heavy-metal-ion adsorbent gel // *Polym. Adv. Technol.* – 2003. – V.14. – P.189-194.
3. Mandel M., Leyte J. C. Interaction of poly(methacrylic acid) and bivalent counterions // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1964. – V. 2, No.8. – P.3771.
4. Siegel K., Mauer Ü, Keis H. Polarography and stripping voltammetry of some metal-polycarboxylate complexes on mercury drop and rotating disc electrodes // *Electrochimica Acta.* – 1997. – V. 42, No. 19. – P. 2955-2960.
5. Higuchi N., Niraoki T., Hikichi K., 1980. Nuclear magnetic resonance studies on the copper (II) – poly (L-lisine) complex // *Macromolecules.* 13, 81-84.

6. Sato M., Kondo K., Takemoto K., 1979. Functional monomers and polymers. Effect of ionic strength on the structure of Cu (II) – polyvinylimidazole and Cu (II)

- polyvinylimidazole and Cu (II) – imidazole complexes in aqueous solution. Macromol. Chem.180. 699-704.

SAME CHARACTERISTIC PROPERTIES OF RADICAL POLYMERIZATION OF POTASSIUM STYRENE SULPHONATE

Yeligbayeva G.Z.

The Kazakh National Technical University, Kazakhstan

Изучение особенностей радикальной полимеризации стиролсульфоната калия было проведено в протонодонорных средах. Определены кинетические и гидродинамические параметры, установлены основные кинетические уравнения. Полученные кинетические параметры подтверждены спектральными характеристиками.

The free radical polymerisation of potassium styrene sulphonate was examined in water-ethylene glycol and water-ethanol solutions. The kinetics of process and the molecular weight were measured using dilatometric and viscosimetric methods respectively. The polymerization rate, polymer molecular weight and activation energy were settled and main process equations were established for two above-mentioned solutions. The obtained data as well as data of inhibiting polymerization discovered tend to increase the effective reaction ability of monomer at transfer from water-ethylene glycol medium to water-ethanol. Infrared spectroscopy was used to monitor the olefinic stretching and explained observed phenomena.

Introduction. Potassium styrene sulphonate (PSS) is a precursor for the production of various ionised polymers (IP). This monomer has low toxicity and high reactivity for homo and copolymerisation. Free radical polymerization is the most convenient method to produce IP although other methods include cationic and anionic polymerisation^{1,2}. Industrial interest in PSS and its polymer derivatives is due to their potential applications in technologies such as waste-water treatment and medical drugs^{1,3}. There are few descriptions of the polymerisation process in the literature. Kurenkov, Miagchenkov and co-workers¹ presented a study of PSS polymerisation in different solutions but their study focused more on the determination of the polymerisation process under the influence of slow molecular substances. However, it is known that polymerisation and copolymerisation of highly ionised monomers, which is PSS, are characterised by complicated and not synonymous dependence on the nature of the reaction medium^{4,5}. The specific medium affects the intramolecular and intermolecular interaction that is accompanied by substantial changes of electron-structure reaction centres. All this has effects on kinetic parameters and the mechanism of polymerisation.

In this paper, we investigate the homophase radical polymerisation of potassium sty-

rene sulphonate in water-alcohol solution. The effect of temperature, monomers and initiator concentrations on the polymerisation kinetic and molecular weight development are described.

Experimental. PSS monomer was recrystallized twice and was dried under vacuum at room temperature for 48 h. before polymerization. The free radical initiator 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN) and the free radical inhibitor 2,2,6,6-tetramethyl-4-benzoylperidin-1-oxyl (TMBPO) were recrystallized and dried under vacuum at room temperature before use. Ethanol and ethylene glycol were distilled at 351 K and 470 K respectively. Bidistilled water was used for aqueous solution polymerization.

A given mixture of PSS, AIBN and solvents (TMBPO in the case of photopolymerization) was charged in a set of glass ampoules (dilatometers), which were subject to three freeze-to-thaw cycles. After degassing, the ampoules were immersed into a bath with circulating water at polymerization temperature. Ampoules were taken out after polymerization and frozen quenched. The reactant mixture was dissolved in water and the polymer content precipitated in acetone. All samples were dried under vacuum at room temperature until they achieved constant weight. The radical photopolymerization of SSP in given solvents in the presence of

ABDN and TMBPO was studied by sector method by an irradiation of light rays, $\lambda=365$ nm.

The molecular weight was measured by viscosimetric method in presence 0,5 mol/l KCl at 25°C and calculated using: $[\eta]=KM^\alpha$. An universal calibration was used with $K=6.0 \cdot 10^{-4}$ and $\alpha=0.61$ for the polymer samples⁶.

Experimental results and discussion.

Carrying out the radical polymerization at an increasing monomer concentration lead to an increase in both the rate of process $[V]$ and average molecular weight of polymer ($\bar{M}_w$), whereas increasing both reaction temperature and initiator concentration caused an increase in the polymerization rate and a decrease in averaged molecular weight.

The analyses of the polymerization rate, polymer molecular weight and activation energy dependence on the nature of the medium are pointing to a noticeable increase in these values during the transfer from the solvents system with ethanol to the system with ethylene glycol. Also there is a general tendency for of V and $\bar{M}_w$ to increase with an increase in monomer concentration rather than with increase in initiator concentration, under the same reaction temperature.

A lowering in activation energy of the polymerization reaction (table 1) during the transfer from the medium consisting of ethanol to ethylene glycol was accompanied by the decrease of the pre-exponent.

This phenomenon can be explained as a specific interaction of the monomer with the medium. The increase in the activation energies of the reaction should be necessary to note was occurring in the background of a lowering in the reaction rates and average molecular weights while an order of reactions on initiator for the above mentioned two reaction mediums are nearly the same. All these causes could exclude the possibility of the chain transfer reaction proceeding to monomer.

The conducting of the inhibiting polymerization of SSP (table 2) showed that the straight temperature dependence is well observed both for the combined rate constant of elementary reactions – $k_p/k_t^{1/2}$ and initiation reaction rate – V_{in} . Also that allowed determining the reaction initiative energy (E_{in}) and reference of energies of elementary reactions $E_g-1/2E_b$. The process was characterized by rather low energetic parameters noticed for other many ionized monomers.

Table 1. Polymerization of SSP in binary solutions under different temperatures.
[SSP] = 0,57 kmol/m³, [AIBN] = 6·10⁻⁴ kmol/m³

T, K	V. 10 ⁴ , kmol/m ³ c	[η], m ³ /kg	$\bar{M}_w$ · 10 ⁻⁴ .	k · 10 ³ , m ³ /kmol. c	E _{akt} , kJ/mol
Water-ethanol (2:1 by volume)					
323	0,86± 0,04	5,8	7,7	7,94 ± 0,39	38,94 ± 1,93
328	1,07± 0,05	5,3	6,9	9,54 ± 0,47	
333	1,33± 0,06	5,1	6,2	11,12 ± 0,55	
338	1,64± 0,08	4,4	4,9	13,64 ± 0,68	
343	1,99± 0,10	3,7	3,8	16,62 ± 0,83	
Water-ethylene glycol (2:1 by volume)					
323	1,16± 0,05	7,2	11,3	9,33 ± 0,46	37,60 ± 1,81
328	1,47± 0,07	6,7	10,1	11,70 ± 0,58	
333	1,79± 0,08	6,6	9,7	12,50 ± 0,62	
338	2,18± 0,11	6,0	8,5	17,37 ± 0,86	
343	2,64± 0,13	5,4	7,1	21,17 ± 1,06	

The obtained data showed that a considerable growth of the combined rate constant of elementary reactions – $k_p/k_t^{1/2}$, with the transfer from water-ethanol system to the water-ethylene

glycol one at the same initiation reaction rate and initiation reaction energy, as well as a lowering of the reference $E_g-1/2E_b$ were observed.

Table 2. Kinetic parameters of inhibiting polymerisation of PSS.**[SSP] = 0,57 kmol/m³, [AIBN] = 6·10⁻⁴ kmol/m³**

T, K	$V_{in} \cdot 10^7$ kmol/m ³ .c	$k_p/k_t^{1/2}$, (m ³ /kmol.c) ^{1/2}	E _{akt}	E _{in}	E _p -1/2E _t
			kJ/mol		
Water-ethanol (2:1 by volume)					
323	1,82 ± 0,09	0,41 ± 0,02	38,94 ± 1,92	54,00 ± 2,70	11,94 ± 0,59
328	2,57 ± 0,12	0,43 ± 0,02			
333	3,36 ± 0,16	0,46 ± 0,02			
338	4,69 ± 0,23	0,48 ± 0,02			
343	5,91 ± 0,29	0,52 ± 0,02			
Water-ethylene glycol (2:1 by volume)					
323	1,90 ± 0,09	0,52 ± 0,02	37,60 ± 1,81	53,83 ± 2,71	10,60 ± 0,52
328	3,20 ± 0,16	0,54 ± 0,03			
333	3,79 ± 0,18	0,57 ± 0,03			
338	4,83 ± 0,24	0,61 ± 0,03			
343	6,09 ± 0,30	0,65 ± 0,03			

From these results it could be considered that the most likely cause of the observed phenomena may be the different activating effects of the above mentioned two reaction solutions on the PSS reaction activity in the radical polymerization, which should be reflected in the elementary propagation and termination stages of chain.

Aimed at refining this assumption, the SSP radical photo-polymerization was carried-out in given solvent systems in AIBN and TMBPO presence that could allow the quantitative determination of the individual contributions of elementary stages to the kinetic and energetic characteristics of the polymerization process (table 3).

Table 3. Kinetic parameters of photo-polymerization of PSS.**[SSP] = 0,35 kmol/m³, [AIBN] = 6·10⁻⁴ kmol/m³, λ=365 nm**

T, K	V · 10 ⁵	V _{in} · 10 ⁷	k _p /k _t ^{1/2} · 10 ² , (m ³ /kmol·c) ^{1/2}	k _p /k _t · 10 ⁶ , m ³ /kmol·c
	kmol/m ³ ·c			
Water-ethylene glycol (2:1 by volume)				
293	1,84±0,09	1,00±0,05	15,70	66,53
303	1,98±0,09	1,05±0,05	17,62	70,92
312	2,18±0,10	1,10±0,05	19,09	74,44
Water-ethanol (2:1 by volume)				
293	1,36±0,06	1,04±0,05	10,29	42,81
303	1,57±0,07	1,05±0,05	12,53	47,04
312	1,72±0,08	1,10±0,05	14,49	49,83

A considerable increase of the combined rate constants k_p/k_t and k_p/k_t^{1/2} in the water-ethylene glycol medium as well as more steady state of free radicals, being determined by the time of their life, were found. From the calculated meanings of absolute constants it became obvious that the variation in the spirituous component of the binary solvents primarily influences the stage of chain propagation, that is fixed in changes of meanings K_p and E_p. During the transfer from the water-ethanol to the water-ethylene glycol system the chain propagation rate constant was increasing approximately in 1,3-1,5 times (table 4); the same correlation was

observed for the polymerization rate. The insensibility of the termination rate to the factors affecting the propagation can be explained by the fact that the stage of chain termination was usually limited by the diffusion processes. The onset of the diffusion-controlled termination occurred much earlier than that of propagation because the termination involved diffusion of two long chains (table 4).

The variation of effective reaction ability of the monomer are considered as resulting from the eventual formation of donor-acceptor bounds in interactive particles of monomer (-SO³-) with water-spirits associations⁷.

Table 4. Kinetic and energetic parameters of PSS's photo-polymerization in binary solvents.**[SSP] = 0,35 kmol/m³, [AIBN] = 6·10⁻⁴ kmol/m³**

T,K	$K_p \cdot 10^{-2}$, m ³ /kmol·c	E_p , kJ/mol	$k_t \cdot 10^{-6}$, m ³ /kmol·c	E_t , kJ/mol
Water-ethylene glycol (2:1 by volume)				
293	3,59	17,61	5,25	14,01
303	4,37		6,17	
312	5,60		7,60	
Water-ethanol (2:1 by volume)				
293	2,57	19,08	5,76	14,50
303	3,38		6,68	
312	4,16		8,29	

Spectroscopic characterization of the monomer in different solutions was accomplished using IR. The most notable change in spectra of the monomer was for the olefinic stretching. For example, in the IR spectrum of monomer without solvent the olefinic stretching vibration appeared at 1628 cm⁻¹, while it was being shifted by 28 cm⁻¹ in the water-ethanol and by 42 cm⁻¹ in water-ethylene glycol medium respectively. From the above spectroscopic characterization, it can be seen that the specific interactions of the monomer with the medium are the result of the formation of hydrogen bonding and different degrees of effects of two solvent systems on the electronic configuration of the monomer. The shift of the olefinic IR-signals shows polarization of vinyl bonding followed to increase the effective reaction ability of the monomer. Consequently, to increase the effective reaction ability of PSS in water-ethylene glycol medium could be explained by greater polarization of vinyl bonding in it than in water-ethanol one.

Conclusions. The free radical polymerisation of potassium styrene sulphonate was examined in water-ethylene glycol and water-ethanol solutions. Kinetic and energetic parameters of polymerization were settled and the main process equations were established.

Reaction initiative energy (E_{in}) and reference of energies of elementary reactions $E_g - 1/2E_b$ were established by the inhibiting polymerization of PSS which showed also the straight temperature dependence for the combined rate constant of elementary reactions – $k_p/k_t^{1/2}$ and initiation reaction rate – V_{in} in both solution.

The individual contributions of prorogation and termination stages (k_p , k_t and E_p , E_t for both stages respectively) to the kinetic and energetic characteristics of general process was obtained via radical photo-polymerization of SSP.

The observed increase in the effective reaction ability of PSS at transfer from water-ethylene glycol to water-ethanol have been explained by greater polarization of vinyl bonding in the first solution and confirmed by IR spectroscopic characteristics.

References

1. Kababov V.A., Topchiev D.A. The polymerisation of ionised monomers. Moscow (Russia), 1975.
2. Bekturov E.A., Myagcencov V.A., Kurenkov V.F. Polymers and copolymers of the styrene sulfonic acid. Alma-Ata (Kazakhstan), 1989.
3. Shaikhutdinov E.V., Ermaganbetov M.E., Yeligbayeva G.Zh. The news of Karaganda State University. V.1. 1998. P. 67.
4. Shaikhutdinov E.M., Kurmanaliev O.Sh., Ermaganbetov M.E. J. Makromol. Chem. V.A26. 1989. P. 297.
5. Rihardt K. The solvents and medium's effects in organic chemistry. Moscow (Russia), 1991.
6. Lapanje S., Kovas S. J. Macromol. Sci. V.A1. 1967. P. 707.
7. Yeligbayeva G.Zh. The news of National Academy of Science of Kazakhstan. V.1. 2003. P. 91.