

СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-(n-АЦЕТОКСИ)ФЕНИЛМАЛЕИМИДОМ И ЕГО ОКСИМОМ: СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© М. Н. Горбунова, Т. Д. Батуева

Институт технической химии Уральского отделения РАН,
614013, г. Пермь, ул. Королева, д. 3
E-mail: mngorb@yandex.ru

Поступила в Редакцию 15 февраля 2019 г.
После доработки 22 июля 2019 г.
Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Изучена радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом и его оксимом в массе и в растворе диметилформамида. Установлено, что сополимеризация N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом независимо от среды протекает с образованием сополимеров с высокой склонностью сомономерных звеньев к чередованию. При сополимеризации N-винилпирролидона с оксимом N-(n-ацетокси)фенилмалеимида в массе образуются статистические сополимеры, при этом на кривой зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси имеется азеотропная точка в области 45 мол% оксима. Исследованы кинетические закономерности реакций и установлена структура полученных сополимеров. Исследована сорбционная способность сополимеров по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II) в кислых и щелочных средах. Показано, что сополимеры в аммиачных средах количественно сорбируют Ni(II) и Cu(II) и могут найти применение в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов исследованных металлов.

Ключевые слова: N-винилпирролидон; N-(n-ацетокси)фенилмалеимид; оксим N-(n-ацетокси)фенилмалеимида; радикальная сополимеризация; сорбционные свойства

DOI: 10.31857/S0044461820020024

Полимерные сорбенты разнообразных классов широко используются в процессах анализа и концентрации металлов. С точки зрения эффективности и простоты процесса сорбции наиболее перспективными являются полимерные комплексообразующие сорбенты, сорбция которых осуществляется главным образом за счет комплексообразования металлов с функциональными группами полимерной матрицы. В связи с этим поиск и целенаправленный синтез высокоизбирательных комплексообразующих сорбентов является актуальной задачей.

Сополимеры на основе N-винилпирролидона (ВП) обладают сорбционными свойствами в отношении

широкого ряда металлов. Так, например, сшитые сополимеры N-винилпирролидона с триметоксивинилсиланом в аммиачных средах количественно сорбируют Ni(II) и Cu(II) [1]. Гидрогели N-винилпирролидона с акриловой кислотой используются для удаления ионов Fe(III), Cu(II) и Mn(II) из подземных вод [2]. Изучено влияние pH и времени сорбции на сорбционную способность гидрогелей N-винилпирролидона и сополимеров N-винилпирролидона с метилакрилатом в отношении ионов Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Cu(II) [3, 4]. Сополимеры N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом и N-(n-карбокси)фенилмалеимидом обладают сорбционными свойствами в отноше-

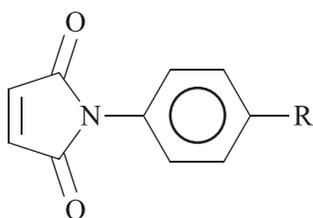
нии ионов Re(VII) и Mo(VI) [5]. Отмечена также высокая сорбционная активность сополимеров на основе малеимидов. Полученные нами ранее сополимеры N-фенилмалеимида, N-(n-карбоксии)фенилмалеимида и N-(n-ацетокси)фенилмалеимида с 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлоридом обладают высокой сорбционной активностью для выделения ионов Re(VII), Mo(VI), Ni(II) и Cu(II) из сточных вод [6].

Основными физико-химическими свойствами комплексообразующих сорбентов, определяющих их эффективность, являются селективность и сорбционная емкость. Селективность сорбентов определяется главным образом природой функциональных групп, а сорбционная емкость — количеством функциональных групп и их пространственным расположением. N-Замещенные малеимиды, имеющие в боковой цепи кетонную группу, легко могут трансформироваться в различные производные [7, 8]. Перспективным в этом плане является синтез оксимов, проявляющих большие возможности в процессах сорбции [9, 10] благодаря их координации к металлоцентрам, приводящей к оксимным комплексам металлов.

Целью настоящей работы являлся синтез сополимеров N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом (ВП-АФМИ) и его оксимом (ВП-ОАФМИ) и исследование сорбционной активности полученных сополимеров по отношению к ионам Ni(II) и Cu(II).

Экспериментальная часть

N-Винилпирролидон фирмы Lancaster сушили над КОН и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 65^\circ\text{C}/1.5$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1.5117$.



N-(n-Ацетокси)фенилмалеимид ($R = \text{COCH}_3$; АФМИ) синтезировали по методике [11] с заменой эфира на ацетон в качестве растворителя. Для работы использовали фракцию с $T_{\text{пл}} = 150^\circ\text{C}$.

Оксим N-(n-ацетокси)фенилмалеимида [$R = \text{C}(\text{CH}_3) = \text{NOH}$; ОАФМИ] синтезировали по методике [12]. Осадок трижды перекристаллизовывали из раствора в ТГФ в петролейный эфир. Для работы использовали оксим с $T_{\text{пл}} = 171^\circ\text{C}$.

Используемый для синтеза инициатор — динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) трижды пе-

рекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, $T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$ (с разложением).

Сополимеризацию N-винилпирролидона с малеимидами проводили в ампулах в вакууме в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты ($3.0 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$) при 80°C . Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. По достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в ацетоне (ч.д.а.) в дистиллированную воду и сушили в вакууме при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Leco CHNS-9321P (Нидерланды). Навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находится в интервале 0.05–0.29%.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Файнемана–Росса (Ф–Р) [13] и Келена–Тюдеша (К–Т) [14].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно). В качестве растворителя использовали $\text{DMSO-}d_6$. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD.

ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/S Bruker в виде пленок из хлороформа при 20°C .

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ 2000.

Характеристики текстуры сополимеров были определены сорбцией азота при температуре 77.2 К после дегазации материала в вакууме при температуре 413 К в течение 3 ч. Для обработки данных использовались стандартные модели расчета.

Калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГА) анализ образцов, синтезированных в массе, проводили на приборе TGA/DSC1 фирмы Mettler Toledo в воздушной среде при скорости нагрева 10 град \cdot мин $^{-1}$.

Зависимость сорбционной способности сополимеров по отношению к ионам металлов от pH раствора определяли статическим методом [5] при исходной концентрации ионов металла 0.015 ± 0.005 моль \cdot л $^{-1}$, температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, сополимер:раствор ионов металла = 1:200, время контакта фаз 24 ч.

Растворы солей металлов получали растворением навески соответствующей соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах азотной кислоты необхо-

димой концентрации или в аммиачных растворах. Содержание ионов металлов определено на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Fisher Scientific, США).

Величину статической сорбционной емкости по металлу (E^M) рассчитывали по формуле с погрешностью не более 5%:

$$E^M = (c_0 - c_{\text{равн}}) \cdot V / 1000 \cdot m \cdot M,$$

где c_0 — концентрация металла в исходном растворе (моль · л⁻¹), $c_{\text{равн}}$ — остаточная равновесная концентрация извлекаемого металла в растворе (моль · л⁻¹), V — объем колбы (мл), m — масса навески сорбента (г), M — молярная масса металла (г · моль⁻¹).

Обсуждение результатов

Исследования реакции сополимеризации N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом и его оксимом были проведены в присутствии ДАК в массе и растворе диметилформамида (рис. 1). В результате сополимеризации N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом независимо от среды образуются сополимеры практически постоянного состава (в диметилформамиде при содержании АФМИ 20–80 мол% содержание АФМИ в сополимере

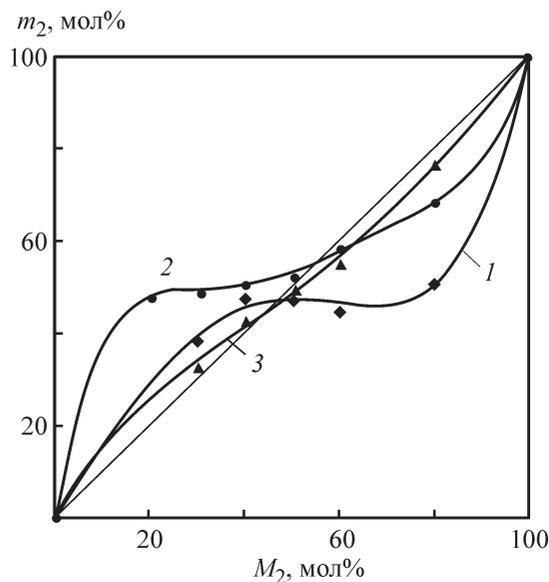


Рис. 1. Зависимость состава сополимера N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (1, 2) и N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида (3) от состава исходной смеси мономеров.

M_2 и m_2 — мольные доли N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида или оксима N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида в исходной смеси и в сополимере соответственно.

1, 3 — в массе; 2 — диметилформамид.

48–68 мол%; в массе — содержание АФМИ в сополимере составляет 40–51 мол%). Постоянство состава позволило предположить, что сополимеризация протекает через образование комплексов. Участие электронных донорно-акцепторных комплексов сомономеров в реакциях чередующейся сополимеризации с малеимидами многократно обсуждалось в литературе [15–17] и было показано, что структура электронного комплекса малеимидов с сомономером определяется π -электронным взаимодействием связи C=C малеимида со связью C=C сомономера, при этом малеимид выступает, как правило, акцептором электронов.

Для подтверждения специфического взаимодействия сомономеров проведено УФ-спектральное исследование индивидуальных сомономеров и их смеси в диметилформамиде (рис. 2). Полоса поглощения ВП находится в области 261 нм, АФМИ — в области 284 нм. Отметим, что наблюдается отклонение от аддитивности оптической плотности смеси в сравнении с поглощением индивидуальных сомономеров в характерных для сомономеров областях УФ-поглощения. Кроме того, изменяется характер УФ-поглощения смеси по сравнению с индивидуальными сомономерами. Эти факторы подтверждают специфическое взаимодействие сомономеров и образование электронного комплекса ВП–АФМИ.

На кривой состава сополимера ВП–ОАФМИ имеется азеотропная точка, в которой состав сополиме-

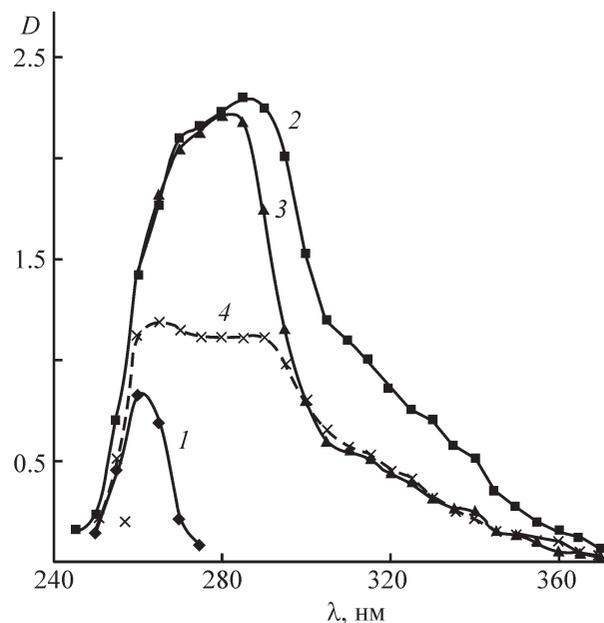


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов в диметилформамиде.

1 — ВП, 2 — АФМИ, 3 — эквимольная смесь ВП и АФМИ, 4 — полусумма спектров.

Таблица 1

Значения эффективных констант сополимеризации N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом и его оксимом (M_2) (динитрил азобисизомаляной кислоты, 80°C)

M_2	Среда	r_1		r_2		$r_1 r_2$	
		Ф-Р	К-Т	Ф-Р	К-Т	Ф-Р	К-Т
N-(n-Ацетокси)фенил-малеимид	В массе	0.164 ± 0.06	0.170 ± 0.05	0.028 ± 0.003	0.022 ± 0.04	0.005	0.005
	Диметилформамид	0.119 ± 0.02	0.140 ± 0.04	0.296 ± 0.04	0.300 ± 0.02	0.035	0.042
Оксим N-(n-ацетокси)-фенилмалеимида	В массе	0.721 ± 0.08	0.722 ± 0.05	0.736 ± 0.09	0.741 ± 0.08	0.531	0.535

ра равен составу исходной мономерной смеси при 45 мол% ОАФМИ. Для этой системы до азеотропной точки сополимер незначительно обогащен звеньями ОАФМИ, а после — звеньями ВП.

Значения эффективных констант сополимеризации ВП с АФМИ в массе и растворе диметилформамида и ВП с ОАФМИ в массе представлены в табл. 1. Видно, что при сополимеризации ВП с АФМИ произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ практически равно нулю, т. е. в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию.

При сополимеризации ВП с ОАФМИ в массе константы сополимеризации r_1 и r_2 практически одинаковы (~0.7). Это означает, что для данной системы константы скорости присоединения к растущему радикалу «своего» мономера в одинаковое число раз меньше константы скорости присоединения «чужого» мономера, т. е. можно говорить о повышенной склонности мономеров к сополимеризации.

В результате исследований было установлено, что при сополимеризации N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом в растворе диметилформамида соблюдается обычный для радикальной полимеризации половинный порядок реакции по инициатору, свидетельствующий о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей, и первый порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении).

Кинетические исследования сополимеризации N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом на начальных степенях превращения показали, что при проведении реакции в растворе диметилформамида наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров с максимумом при их эквимольном соотношении (рис. 3). Отклонение соотношения от эквимольного как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения одного из сомономеров, приводит к снижению скорости ре-

акции, что объясняется уменьшением концентрации реакционноспособного комплекса в системе. Из литературы известно, что зависимость скорости чередующейся сополимеризации от состава исходной мономерной смеси часто имеет вид кривых с максимумом при эквимольном соотношении мономеров [18–21].

Исследование структуры полученных полимеров проводили методом ЯМР ^1H и ^{13}C (рис. 4). В спектре ЯМР ^1H сополимера N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом химические сдвиги сигналов 2H (CH–CH) малеимидного звена наблюдаются при δ 2.73 и 2.89 м. д., пики при 7.44 и 8.05 м. д. соответствуют протонам бензольного кольца, а пик при 2.58 м. д. соотносят с метильной группой N-(n-ацетокси)фенилмалеимида. Пики, наблюдаемые при δ 2.04, 2.38, 3.38 м. д., соответствуют CH_2 протонам пирролидового кольца. В спектре также содержатся сигналы при δ 4.44 и 1.53 м. д., соответствующие протонам группы $\text{CH}_2\text{--CH}$, связанной с атомом азота, и группы $\text{CH}_2\text{--CH}$ соответственно. В спектре ЯМР ^1H сополи-

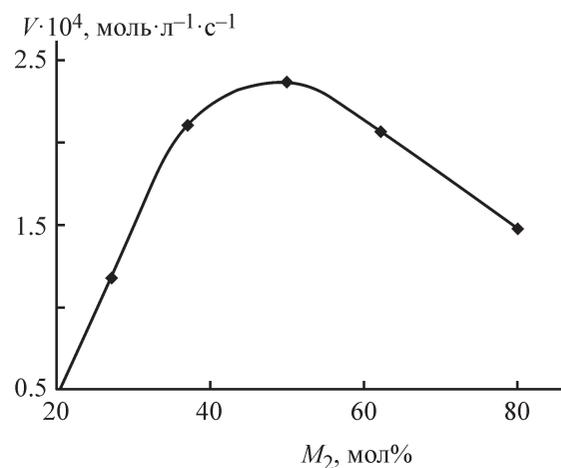


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации N-винилпирролидона с N-(n-ацетокси)фенилмалеимидом в диметилформамиде от состава исходной смеси мономеров.

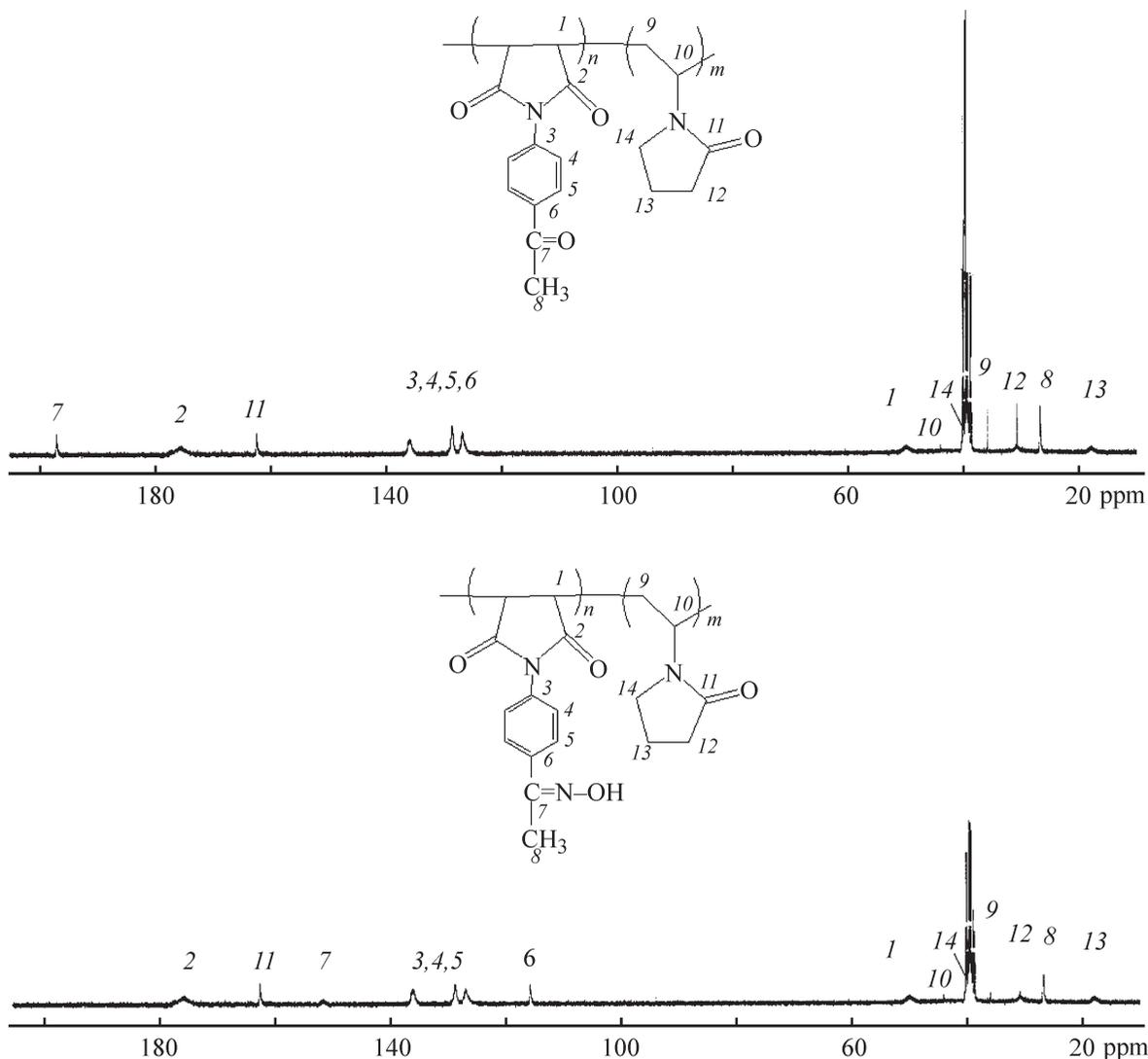


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом и N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида.

мера N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)-фенилмалеимида появляется полоса при 10.5 м. д., соответствующая протону гидроксильной группы.

Сополимеры N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом и его оксимом растворимы в ацетоне, хлороформе, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и не растворяются в воде, спирте, диэтиловом эфире, тетрагидрофуране и других органических растворителях.

Азотсодержащие полимеры с различными функциональными группами представляют значительный интерес, поскольку могут обладать высокой сорбционной способностью к ионам металлов, которая усиливается в случае формирования хелатных комплексов, поэтому была исследована сорбционная способность сополимеров по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II).

Пористая структура материала в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых материалах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которого характерен главным образом диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия. Поэтому была исследована текстура сополимеров: определены удельная площадь поверхности, удельный объем и размеры пор. Установлено, что сополимер имеет структурную пористость, в структурах присутствуют мезопоры размером 10–20 нм (табл. 2).

Термическая стабильность сополимеров позволяет проводить сорбцию при повышенных температурах, поэтому сопряженными калориметрическим и термогравиметрическим методами анализа было исследовано термическое поведение сополимеров.

Таблица 2

Текстурные характеристики сополимеров по данным низкотемпературной (77.2 К) адсорбции–десорбции азота

Показатель	ВП–АФМИ	ВП–ОАФМИ
Удельная площадь поверхности S , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$:		
по методу Ленгмюра	19.106	18.571
по методу Brunauer–Emmett–Teller	18.935	19.610
по <i>t</i> -методу Хелси	23.437	26.100
Удельный объем пор V , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$:		
адсорбционный (полный)	0.055823	0.098725
Размер пор, нм:		
средняя адсорбционная ширина (метод Brunauer–Emmett–Teller)	11.79	20.137
средняя адсорбционная ширина (метод Barrett–Joyner–Halenda)	21.47	20.351
средняя десорбционная ширина (метод Barrett–Joyner–Halenda)	14.44	16.213

Значения температур стеклования для сополимеров N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом и его оксимом, синтезированных в массе, увеличиваются с повышением содержания малеимида в сополимерах и лежат в области 200–250°C, при этом значения температур стеклования гомополимеров N-винилпирролидона, N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида и его оксима составляют 114, 244 и 266°C соответственно [12].

Термическая стабильность сополимеров, полученных в массе, была изучена методом ТГА в интервале от комнатной температуры до 1000°C. Установлено, что основная часть сополимеров (90%) разлагается одноступенчато в температурном интервале 250–600°C. Введение малеимидных звеньев значительно увеличивает термостабильность сополимеров по сравнению с гомополимером N-винилпирролидона; температуры начала интенсивного разложения (10%) сополимеров N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (52 мол%) и N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида (48 мол%) составляют 326 и 285°C соответственно, в то время как 10%

гомополимера N-винилпирролидона теряется при температуре 210°C. Однако термостойкость сополимеров ниже, чем гомополимеров N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида и оксима N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида, температуры начала интенсивного разложения (10%) которых составляют 415 и 400°C соответственно.

Исследование кинетических закономерностей процесса сорбции Cu(II) и Ni(II) показало, что независимо от pH среды сорбционная емкость обоих сополимеров возрастает с увеличением продолжительности сорбции, по крайней мере в течение 24 ч. Это объясняется связыванием адсорбатов с увеличением времени контакта и в итоге насыщением активного сорбционного центра адсорбента [22]. Именно поэтому мы определяли сорбционную емкость сополимеров по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II) за 24 ч.

Зависимость сорбционной способности сополимеров N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (52 мол%) и N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида (48 мол%), синтезированных в массе, от исходной кислотности растворов представлена в табл. 3. Установлено, что

Таблица 3

Статическая сорбционная емкость сополимеров N-винилпирролидона с N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (52 мол% АФМИ) и N-винилпирролидона с оксимом N-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида (48 мол% ОАФМИ), синтезированных в массе, по отношению к ионам Ni(II) и Cu(II)

Металл	Кислотность исходного раствора	Статическая сорбционная емкость E^M , ммоль·г ⁻¹	
		ВП–АФМИ	ВП–ОАФМИ
Ni(II)	pH 4.87	0.57	0.81
	pH 2.15	0.50	0.67
	1 моль·л ⁻¹ HNO ₃	0.3	0.34
Cu(II)	pH 4.85	0.71	0.90
	pH 2.13	0.65	0.81
	1 моль·л ⁻¹ HNO ₃	0.50	0.55

с увеличением кислотности раствора сорбционная способность полимеров по отношению к исследованным металлам монотонно снижается, по-видимому, в результате протонирования атомов азота в пирролидоновом и в малеимидном кольцах. Сополимер ВП–ОАФМИ обладает большей сорбционной емкостью, но при этом наблюдается более резкое снижение сорбционной способности в кислой среде, так как в данном случае наряду с протонированием атомов азота в пирролидоновом и в малеимидном кольцах происходит протонирование атомов азота и оксимной группы.

Сорбционная емкость сополимера ВП–ОАФМИ выше, чем ВП–АФМИ, благодаря присутствию дополнительных атомов азота в молекулах оксима *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида, который координируется с большим количеством ионов металла, тем самым увеличивая способность к связыванию с металлическими ионами.

Более высокую сорбционную емкость сополимеров по отношению к ионам Cu(II) можно объяснить легкостью образования комплексов ионов Cu(II) с лигандами, содержащими атомы азота и кислорода [23].

В аммиачных растворах сорбционные емкости сополимеров по Cu(II) и Ni(II) существенно выше, чем в кислых растворах. С увеличением pH аммиачных растворов сорбционная способность полимера по отношению к ионам Ni(II) и Cu(II) уменьшается в результате образования прочных аммиакатов металлов в растворе (рис. 5), подобная закономерность наблюдалась при исследовании сорбционной активности сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеимидами [6] и сшитых сополимеров *N*-винилпирролидона [1].

Наибольшая сорбционная емкость в аммиачных растворах наблюдается при pH 10–10.5. При этом сорбционные емкости сополимеров ВП–АФМИ и ВП–ОАФМИ по отношению к ионам Cu(II) составляют 97.92 и 102.4 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно, а по отношению к ионам Ni(II) — 122.13 и 144.55 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Как видно из рис. 5, при $\text{pH} > 7$ сорбционная емкость сополимеров по отношению к ионам Ni(II) выше, чем Cu(II) . Это связано, вероятно, с тем, что способность ионов Cu(II) образовывать комплексы с лигандами несколько снижается за счет конкурирующей реакции образования прочных аммиакатов меди.

В работах [3, 4] изучена сорбционная активность гидрогелей поли-*N*-винилпирролидона и сополимера *N*-винилпирролидона с метилакрилатом в отношении Cu(II) , Cd(II) , Ni(II) в интервале pH 2–8. Было показано, что максимальная сорбционная емкость

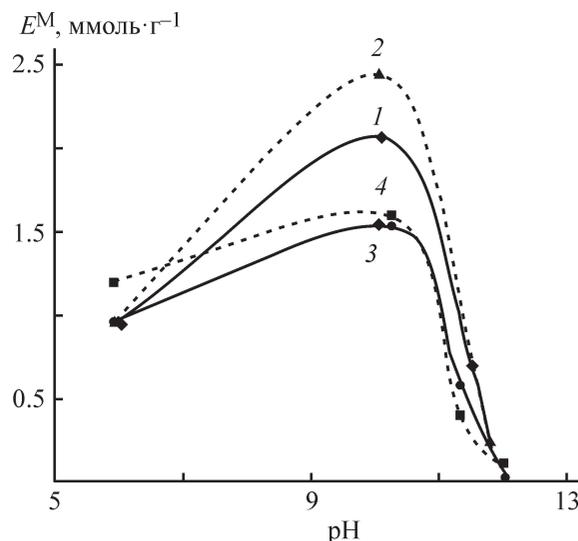


Рис. 5. Зависимость сорбционной способности сополимеров *N*-винилпирролидона с *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (1, 3) и *N*-винилпирролидона с оксимом *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида (2, 4) от pH аммиачных растворов для ионов Ni(II) (1, 2) и Cu(II) (3, 4).

наблюдается при pH 8 для ионов Cu(II) и составляет 86.66 и 98.53 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ для гидрогелей поли-*N*-винилпирролидона и сополимера *N*-винилпирролидона с метилакрилатом соответственно. Сорбционные емкости синтезированных сополимеров по отношению к ионам Cu(II) при pH 8 равны 81.28 и 94.08 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ для ВП–АФМИ и ВП–ОАФМИ соответственно, при этом значительно возрастает сорбционная емкость полученных сополимеров по отношению к ионам Ni(II) (90.27 и 106.2 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно). Ранее [6] была установлена высокая сорбционная активность в аммиачных средах сополимера *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида с 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлоридом [85.12 и 92.63 $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II)], и тем не менее она ниже, чем в случае сополимера ВП–ОАФМИ. Видно, что трансформация кетонной группы *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида в оксимную приводит к заметному увеличению сорбционной активности сополимера.

Можно отметить (табл. 3), что для сополимера *N*-винилпирролидона с оксимом *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида наблюдается двухкратное увеличение удельного объема пор и среднего размера пор по сравнению с ВП–АФМИ. При этом значения удельной поверхности (определенной методом Брунауэра–Эммета–Теллера) для ВП–АФМИ и ВП–ОАФМИ составляют 18.935 и 19.610 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Учитывая более высокую статическую сорбционную емкость сополимера ВП–ОАФМИ, чем ВП–АФМИ независимо от кислотности раствора и исследуемого

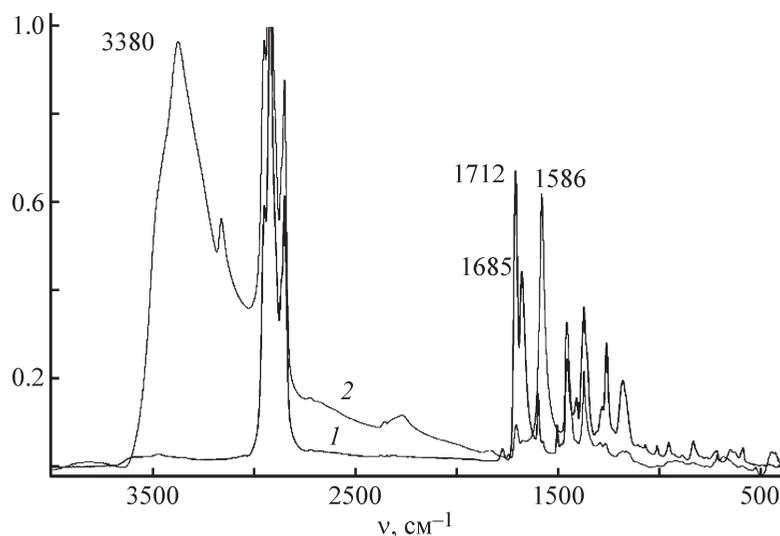


Рис. 6. ИК-спектры сополимера *N*-винилпирролидона с *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (1) и его комплекса с Cu(II) (2).

иона металла, можно говорить о заметном вкладе удельного объема и размера пор указанных сополимеров в величину сорбционной емкости.

Выводы о вероятном строении образующихся в результате сорбции соединений были сделаны при анализе результатов ИК-спектроскопического исследования сополимера *N*-винилпирролидона с *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом и его комплекса с Cu(II) (рис. 6).

В спектре сополимера *N*-винилпирролидона с *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом (47 мол% ВП) наблюдаются характерные полосы при 1779 и 1715 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп малеимидного звена, и при 1685 cm^{-1} , соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{O}$ кетонной группы малеимида и $\text{C}=\text{O}$ -группы пирролидинового кольца. Пик в области 1414 cm^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -группы.

В ИК-спектрах препаративно выделенного комплекса меди(II) с сополимером появляется новая интенсивная полоса поглощения при 3380 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии молекул кристаллической воды в составе комплекса. Также появляется интенсивная полоса в области 1586 cm^{-1} , которая может быть отнесена к колебаниям $-\text{N}=\text{C}$ -группы. В ИК-спектре наблюдается значительное снижение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп (1712, 1684 cm^{-1}), за счет взаимодействия ионов меди с карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$. Ионы меди также взаимодействуют с электронодонорными атомами N , при этом интенсивность $\text{N}-\text{C}$ -колебаний при 1412 cm^{-1} значительно снижается. На основании полученных данных можно сделать вывод, что в образовании комплекса участвуют $\text{C}=\text{O}$ -группы и

неподеленные пары атомов азота и малеимидного и пирролидинового звеньев.

Выводы

N-Винилпирролидон сополимеризуется с *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимидом с образованием сополимеров с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию, при сополимеризации *N*-винилпирролидона с оксимом *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида образуются сополимеры со статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле. Сополимеры имеют структурную пористость, в структурах присутствуют мезопоры размером 10–20 нм. Текстуальные характеристики сополимеров (удельный объем и размер пор) вносят значительный вклад в величину сорбционной емкости.

Сополимеры стабильны до 250°C, что позволяет проводить сорбцию при повышенных температурах. Сорбционная емкость возрастает с увеличением продолжительности сорбции независимо от pH среды. С увеличением кислотности раствора и с увеличением pH аммиачных растворов наблюдается снижение сорбционной способности полимеров по отношению к исследованным металлам. Сополимер *N*-винилпирролидона с оксимом *N*-(*n*-ацетокси)фенилмалеимида обладает большей сорбционной емкостью как в кислых, так и аммиачных средах.

Таким образом, синтезированные сополимеры могут найти применение для очистки сточных вод от ионов Cu(II) и Ni(II) .

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А18-118030790037-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Горбунова Марина Николаевна, к.х.н., ст. науч. сотр. ИТХ УрО РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

Батуева Татьяна Дмитриевна, к.х.н., ст. науч. сотр. ИТХ УрО РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

Список литературы

- [1] Горбунова М. Н., Сазонова Е. А. Сорбционная активность сополимеров N-винилпирролидона с триметоксивинилсиланом // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 10. С. 1743–1744 [Gorbunova M. N., Sazonova E. A. Sorption ability of N-vinylpyrrolidone-trimethoxyvinylsilane copolymers // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 10. P. 1863–1864. <https://doi.org/10.1134/S1070427208100303>].
- [2] El-Hag Ali A., Shawky H. A., Abd El Rehim H. A., Hegazy E. A. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. P. 2337–2344. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00150-2)
- [3] Essawy H. A., Ibrahim H. S. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater // React. Funct. Polym. 2004. V. 61. P. 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.08.003>
- [4] Kemik Ö. F., Ngwabebhoh F. A., Yildiz U. A response surface modelling study for sorption of Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ using chemically modified poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogels // Adsorb. Sci. Technol. 2017. V. 35. P. 263–283. <https://doi.org/10.1177%2F0263617416674950>
- [5] Batueva T. D., Gorbunova M. N., Scherban' M. G. Sorption properties of polymers based on N-substituted maleimides // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. N 4. P. 1978–1983. <https://doi.org/10.1002/app.38913>
- [6] Gorbunova M. N., Batueva T. D. Synthesis of guanidine-containing copolymers and their applications in the sorption of transition metals // Polym. Adv. Tech. 2017. V. 28. N 2. P. 152–158. <https://doi.org/10.1002/pat.3869>
- [7] Heskins M., Guillet J. E. Encyclopedia of polymer science and technology. New York: Intersci., 1976. Suppl. V. 1. P. 378–401.
- [8] Taylor L. D., Kolesinski H. S., Rickter D. D., Grasshoff J. M., Member J. R. The synthesis and properties of poly[N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl) acrylamide oxime] // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1561–1563. <https://doi.org/10.1021/ma00244a002>
- [9] Данчук А. И., Грунова Ю. В., Доронин С. Ю., Лясникова А. В. Модифицированное нановолокно на основе полиакрилонитрила как сорбент для извлечения некоторых ионов тяжелых металлов // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 404–414. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/545>
- [10] Пат. RU 2101370 (опубл. 1998). Способ сорбции тяжелых металлов из водных растворов.
- [11] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1971. Т. 4. С. 49.
- [12] Soykan C., Erol I. Synthesis, characterization, and biological activity of N-(4-acetylphenyl)maleimide and its oxime, carbazone, thiosemicarbazone derivatives and their polymers // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 1942–1951. <https://doi.org/10.1002/pola.10738>
- [13] Finemann M., Ross S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259–265. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>
- [14] Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // J. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. 9. N 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>
- [15] Shan G., Huang Zh., Weng Zh., Pan Z. A new model of mechanism and treatment of kinetics for styrene/N-phenylmaleimide copolymerization // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1279–1284. <https://doi.org/10.1021/ma9608885>
- [16] Jiang J., Jia X., Pang Y., Huang J. Alternating copolymerization of maleimide and ethyl atropate without initiator // J. Macromol. Sci. A. 1998. V. 35. N 5. P. 781–792. <https://doi.org/10.1080/10601329808002011>
- [17] Горбунова М. Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // Высокомолекуляр.

- соединения. 2010. Т. 52Б. № 8. С. 1515–1522 [Gorbunova M. N. Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with N-substituted maleimides // Polym. Sci. Ser. B. 2010. V. 52. N 7–8. P. 473–479. <http://dx.doi.org/10.1134/S1560090410070122>].
- [18] Воробьева А. И., Сагитова Д. Р., Горбунова М. Н., Муслухов Р. Р., Колесов С. В., Толстиков А. Г., Монаков Ю. Б. Активность диаллиламидо-бис-(диэтиламидо)гуанидинийхлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49Б. № 7. С. 1293–1298 [Vorob'eva A. I., Sagitova D. R., Gorbunova M. N., Muslukhov R. R., Kolesov S. V., Tolstikov A. G., Monakov Yu. B. Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions // Polym. Sci. Ser. B. 2007. V. 49. N 7–8. P. 172–176. <http://dx.doi.org/10.1134/S1560090407070020>].
- [19] Тихонова З. А., Славницкая Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов А. В. Сополимеризация бутилакрилата с винилиденхлоридом и стиролом в присутствии хлористого цинка // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 6. С. 412–415.
- [20] Masaki A., Yasui M., Yamashit I. Copolymerization of chloroprene with methyl methacrylate by the Et_nAlCl_3 ($n = 1, 1.5, 2$)-vanadium compound system // J. Macromol. Sci. Chem. 1972. V. 6. N 7. P. 1285–1300. <https://doi.org/10.1080/10601327208056896>
- [21] Воробьева А. И., Гайсина Х. А., Васильева Е. В., Прочухан Ю. А. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41Б. № 4. С. 726–729.
- [22] Bajpai S., Gupta S. K., Dey A., Jha M. K., Bajpai V., Joshi S., Gupta A. Application of central composite design approach for removal of chromium(VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 436–444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.016>
- [23] Lee T. S., Hong S. I. Synthesis and metal binding behavior of hydroxamic acid resins from poly(ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent // J. Polym. Sci. 1995. V. 33. P. 203–210. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330203>
-