

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.03:544.723:547.564.2

ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА СОРБЦИЮ НИТРОФЕНОЛОВ

© 2020 г. П. Т. Суханов¹, *, А. А. Кушнир¹, Л. П. Бондарева¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

*e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2017 г.

После доработки 24.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Исследовано набухание синтезированных полимерных сорбентов на основе N-винилпирролидона в водных растворах с различным рН. Установлена начальная скорость и степень набухания, их зависимости от соотношения функционального мономера и сшивающих агентов в образцах полимеров, синтезированных в различных растворителях. Показано, что сорбция нитрофенолов зависит от набухания полимеров и увеличивается с возрастанием количества сшивающего агента, но не связана непосредственно с удельной поверхностью сорбента.

Ключевые слова: полимерные сорбенты, набухание, кинетика, водные среды, нитрофенолы, сорбция

DOI: 10.31857/S0044185620020266

ВВЕДЕНИЕ

Винилпирролидон — широко используемый мономер, применяемый в синтезе как коммерческих (Oasis, Strata-X) [1, 2], так и опытных полимерных материалов [3], которые характеризуются высокой комплексообразующей способностью по отношению к соединениям различной природы [4]. Сорбенты на основе N-винилпирролидона позволяют получать более высокую степень извлечения органических соединений, в том числе нитрофенолов, из водных сред по сравнению с молекулярно импринтированными полимерами, природными материалами [5] и углеродными сорбентами [6].

Однако применение таких полимеров ограничено высокой стоимостью, актуально получение новых сорбентов, на основе N-винилпирролидона с прогнозируемыми свойствами, не уступающим и зарубежным аналогам.

Сорбционные характеристики полимерных материалов, работающих в водных растворах, в значительной степени зависят от набухания. Контакт полимерной сетки с растворителем приводит к увеличению ее объема и перегруппировке находящихся в ней циклов, при этом изменяется структура и свойства сорбента [7, 8].

Цель настоящей работы — изучение набухания синтезированных полимерных сорбентов на основе N-винилпирролидона, имеющих гетероциклические заместители с высокой комплексо-

образующей способностью, и определение влияния набухания на сорбцию нитрофенолов из водных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные сорбенты (ПС) получали по методике, представленной в работе [9], радикальной сополимеризацией в различных растворителях при изменяющихся соотношениях функционального мономера N-винилпирролидона и сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата или дивинилбензола (табл. 1). В качестве сорбтивов выбраны распространенные экотоксиканты: 3-нитрофенол (3-НФ), 4-нитрофенол (4-НФ) и 2,4,6-тринитрофенол (2,4,6-ТНФ).

Для изучения набухания полимерных сорбентов к образцу известной массы (m_c) добавляли 10 см³ дистиллированной воды или водного раствора HCl или NaOH. Контроль рН проводили потенциометрически (рН-150 М, стеклянный и хлоридсеребряный электроды). Через определенное время сорбент отделяли фильтрованием и высушивали до постоянной массы (m_n). Степень набухания полимера (Q , г H₂O/г ПС) рассчитывали по формуле:

$$Q = (m_n - m_c) / m_c.$$

Удельную площадь поверхности сорбента ($S_{уд}$, м²/г) устанавливали методом низкотемпера-

Таблица 1. Условия синтеза образцов сорбентов на основе N-винилпирролидона (ВП) и этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА)

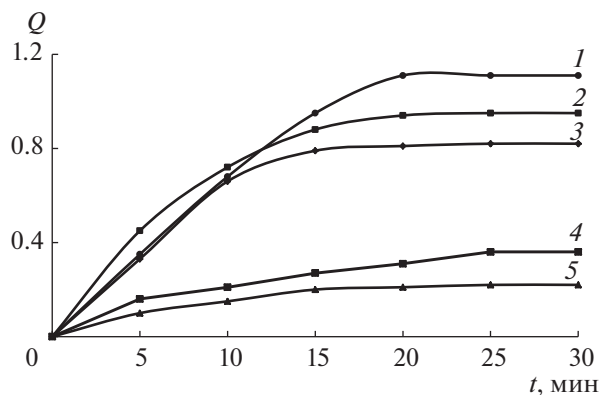
Образцы сорбентов	Растворитель	Соотношение ВП : ЭГДМА
ПС-1	CH ₃ OH	1 : 1
ПС-2		1 : 15
ПС-3		1 : 30
ПС-4		1 : 60
ПС-5	CHCl ₃	1 : 30
ПС-6	CH ₂ Cl ₂	1 : 15
ПС-7	CCl ₄	1 : 15
ПС-8	CH ₃ OH	1 : 15*

* Указано соотношение ВП : дивинилбензол.

Таблица 2. Степень набухания (Q), удельная площадь поверхности сорбента ($S_{уд}$) и начальная скорость набухания (k) образцов сорбентов

Образцы сорбентов	Q , г H ₂ O/г ПС	$S_{уд}$, м ² /г	k , г (г мин) ⁻¹
ПС-1	0.22	14.8	0.013
ПС-2	0.82	27.6	0.066
ПС-3	0.95	17.7	0.072
ПС-4	1.11	15.5	0.068
ПС-5	1.01	19.4	0.073
ПС-6	0.27	0	0.015
ПС-7	0.36	0	0.018
ПС-8	0.33	47.5	0.017

турной сорбции азота при -195°C по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) на анализаторе TriStar II 3020. Подготовку образца проводили путем его дегазации под вакуумом в токе гелия в течение 40–60 мин при $105\text{--}115^{\circ}\text{C}$.

**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения растворителя (Q , г H₂O/г ПС) полимерами: ПС-4 (1), ПС-5 (2), ПС-2 (3), ПС-7 (4), ПС-1 (5).

Начальная скорость набухания (k , г/(г мин)) рассчитана дифференцированием зависимости количества поглощенной сорбентом воды от времени при $t \rightarrow 0$.

Для изучения сорбции нитрофенолов навески сорбентов определенной массы (0.010 ± 0.001 г) помещали в пробирки с шлифованными пробками, добавляли 10 см^3 (V) раствора исследуемого вещества с начальной концентрацией (c_0) и перемешивали на вибросмесителе до установления равновесия при постоянной температуре ($22 \pm 1^{\circ}\text{C}$). После этого сорбент отделяли от раствора и определяли концентрацию исследуемых соединений в равновесной водной фазе фотометрическим методом [9] на спектрофотометре UV-1240 Shimadzu.

Коэффициенты распределения нитрофенолов (D , см³/г) рассчитывали по уравнению:

$$D = RV / [(100 - R)m],$$

где R — степень извлечения (%), $R = 100(c_0 - c)/c_0$; c_0 и c — концентрации определяемого соединения в растворе до и после сорбции соответственно, мг/см³; V — объем водного раствора, см³; m — масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе кинетические кривые поглощения растворителя изученными полимерами (рис. 1) характерны для ограниченного набухания. Степень набухания сорбентов зависит от гидрофильности полимера, определяющей как природой функционального мономера и сшивающего агента, так и их соотношением. Максимальной степенью набухания (табл. 2) характеризуется полимерный сорбент с наибольшим содержанием сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата (ПС-4), а минимальной — с наименьшим (ПС-1). При увеличении в полимере количества этиленгликольдиметакрилата, степень набухания возрастает благодаря увеличению гидрофильных центров и числа межмолекулярных контактов между полимерной сеткой и молекулами воды [10]. Увеличение в ПС-2 доли сшивающего агента в 15 раз по сравнению с ПС-1 приводит к возрастанию степени набухания в 3.7 раза.

Замена гидрофильного сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата на дивинилбензол приводит к значительному уменьшению степени набухания полимера. При одинаковом содержании сшивающего агента степень набухания ПС-8 снижается по сравнению с ПС-2 в 2.5 раза.

На степень набухания оказывает влияние природа растворителя в предполимеризационной смеси. Сравнение ПС-2, ПС-6 и ПС-7 показало, что сорбент, синтезированный в метаноле, по-

глощает больше воды, чем в дихлорметане и четыреххлористом углероде. Замена метанола на хлороформ в сорбенте ПС-5 не приведет к существенному изменению набухания по сравнению с ПС-3.

Установлено, что удельная площадь поверхности не оказывает прямого влияния на степень набухания (табл. 2). С ростом доли сшивающего агента в полимерах от ПС-1 до ПС-4 площадь поверхности имеет экстремальную зависимость с максимумом для ПС-2, в то время как степень набухания монотонно увеличивается. Вероятно, количество поглощенной воды определяется в большей степени полярностью полимера, а удельная площадь поверхности зависит от его порозности и доступности активных центров. Необходимо отметить, что образцы ПС-6 и ПС-7 соответствуют гелевой природе, поэтому удельная площадь поверхности для них отсутствует.

Стерические и конформационные ограничения также сказываются на начальной скорости поглощения растворителя. Рассчитанная в работе начальная скорость набухания (табл. 2) увеличивается от ПС-1 к ПС-2 в 5 раз, а дальнейшее увеличение содержания этиленгликольдиметакрилата изолирует ограниченный каркасом полярные группы функционального мономера от внешнего раствора, поэтому скорость набухания замедляется и снижается в сорбенте ПС-4. Сорбенты ПС-2–ПС-5 интенсивно поглощают растворитель, имея высокую начальную скорость набухания (табл. 2), что приводит к меньшему времени достижения предельного набухания (20 мин) по сравнению с менее гидрофильными полимерами (ПС-1, ПС-6–ПС-8).

Одним из параметров, способных влиять на степень набухания, является рН среды [11]. Характер влияния водородного показателя на степень поглощения растворителя, пример которого приведен на рис. 2, имеет близкий вид для всех изученных полимеров. Минимальное набухание в кислой среде обусловлено протонированием группы $-C=O$ амида [12]. В этих условиях сорбент приобретает повышенную жесткость полимерных цепей из-за образования большого количества водородных связей и его частичного обезвоживания [13]. С увеличением рН набухание ионной составляющей сшивающего агента усиливается, вследствие растяжения сетки полимера, достигает максимума при рН 5–6 и остается постоянной до рН 12. При этом в материале возникает внутреннее напряжение, придающее образцам жесткость [14].

Проведенные исследования показали, что ПС-4 имеет лучшие характеристики поглощения нейтральных водных растворов, несколько хуже, но сравнимо набухают ПС-3 и ПС-5.

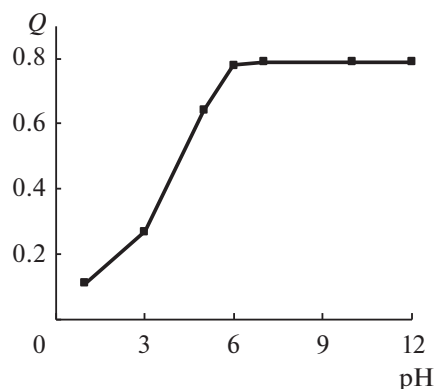


Рис. 2. Влияние водородного показателя на степень набухания (Q , г H_2O /г ПС) полимера ПС-2.

Для установления влияния набухания и удельной поверхности полимеров на сорбционные характеристики при предварительно оптимизированных условиях извлечения [9, 15] изучали сорбцию нитрофенолов.

Способность полимеров сорбировать нитрофенолы из водного раствора не может напрямую быть обусловлена удельной поверхностью полимера, так как отсутствует корреляция между коэффициентами распределения нитрофенолов в системах с набухшими полимерами и величиной их удельной поверхности. Так, например, удельная поверхность сорбента ПС-1 незначительно отличается от ПС-4. При этом коэффициенты распределения нитрофенолов при сорбции полимером ПС-1 в 1.2–1.3 раза выше (табл. 3), и наоборот, удельная поверхность ПС-1 более чем в 3 раза меньше по сравнению с ПС-8, но при этом коэффициент распределения в 1.5–2 раза выше.

Для изученных нитрофенолов коэффициенты распределения увеличивается с ростом степени набухания и содержания сшивающего агента этиленгликольдиметакрилата, достигая максимальных значений в системах с ПС-5, имеющего максимальную скорость и высокую степень набухания. Однако, несмотря на способность интенсивно поглощать растворитель, коэффициенты распределения нитрофенолов на ПС-4 по сравнению с ПС-5 снижаются (табл. 3), что может быть обусловлено возможностью проявления π - π -электронного взаимодействия между сорбируемым соединением и матрицей сорбента в ПС-5.

В целом, при одинаковом соотношении N -винилпирролидона и сшивающих агентов (1 : 15) коэффициенты распределения нитрофенолов изменяются в ряду ПС-6 ~ ПС-7 \leq ПС-8 < ПС-2, также как и степени набухания ПС-6 \leq ПС-7 ~ ПС-8 < ПС-2.

Таким образом, установлено влияние состава предполимеризационной смеси и условий синте-

Таблица 3. Коэффициенты распределения ($D \times 10^2$, см³/г) при сорбции 3-нитрофенола (3-НФ), 4-нитрофенола (4-НФ) и 2,4,6-тринитрофенола (2,4,6-ТНФ) образцами сорбентов

Образцы сорбентов	3-НФ	4-НФ	2,4,6-ТНФ
ПС-1	45.6	12.7	3.1
ПС-2	90.0	17.0	4.0
ПС-3	101.0	20.3	4.9
ПС-4	61.4	15.6	4.4
ПС-5	240.0	20.4	5.6
ПС-6	17.1	4.1	1.7
ПС-7	16.8	3.8	1.6
ПС-8	19.4	6.1	2.1

за полимеров на основе N-винилпирролидона на характеристики набухания и сорбцию нитрофенолов. Показано, что максимальной степенью набухания и способностью сорбировать нитрофенолы характеризуются полимерные сорбенты с наибольшим содержанием полярного сшивающего агента – этиленгликольдиметакрилата, Сорбция увеличивается с ростом степени набухания и содержания сшивающего агента, при этом не всегда напрямую обусловлена удельной поверхностью полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padilla-Sánchez J.A., Plaza-Bolaños P., Romero-González R. et al.* // *Talanta*. 2011. V. 85. № 5. P. 2397–2404.
2. *Сохраняева А.С., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181–1189. (*Sokhranyeva A.S., Statkus M.A., Tsizin G.I., Zolotov Y.A.* *J. Analytical Chemistry*. 2010. V. 65. № 11. P. 1155–1163.)
3. *Muhammad T., Yimit O., Turahun Y. et al.* // *J. Separation Science*. 2014. V. 37. № 14. P. 1873–1879.
4. *Maciejewska M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 124. № 1. P. 568–575.
5. *Chen L.X., Xu S.F., Li J.H.* // *Chemical Society Reviews*. 2011. V. 40. P. 2922–2942.
6. *Qadeer R., Hameed Rehan A.* // *Turk. J. Chem.* 2002. V. 26. P. 357–361.
7. *Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2009. Т. 83. № 8. С. 1487–1492. (*Ferapontov N.B., Gagarin A.N., Tokmachev M.G.* *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009. V. 83. № 8. P. 1321–1325.)
8. *Пастухов А.В.* / Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. М.: Ин-т элементоорг. соед. им. А.Н. Несмеянова. 2008. 68 с.
9. *Чурилина Е.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т. и др.* // *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83. № 11. С. 1835–1839. (*Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. et al.* // *Russian J. General Chemistry*. 2013. V. 83. № 11. P. 2032–2036).
10. *Писарев О.А., Добродумов А.В., Кольцов А.И. и др.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1987. Т. 29. № 1. С. 4–8.
11. *Ельяшевич Г.К., Смирнов М.А.* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б*. 2012. Т. 54, № 11. С. 1675–1684. (*Elyashevich G.K., Smirnov M.A.* // *Polymer Science. Series A*. 2012. V. 54. № 11. P. 900–908).
12. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
13. *Pavsky M., Hrouz J., Stejskal J., Bouchal K.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 12. P. 2868–2874.
14. *Павлюченко В.Н., Иванчев В.Н.* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б*. 2009. Т. 51. № 7. С. 1075–1095. (*Pavlyuchenko V.N., Ivanchev S.S.* // *Polymer Science. Series A*. 2009. V. 51. № 7. P. 743–760.)
15. *Суханов П.Т., Кушнир, А.А., Бондарева, Л.П. и др.* // *Сорбц. и хроматограф. проц.* 2015. Т. 15. № 2. С. 224–232.