

(для неполярного мономера) и радикальному (неполярного и полярного мономеров) механизмам полимеризации.

Характеристическая вязкость сополимера, синтезируемого в присутствии модифицированной ПБ системы, по сравнению с системой, не содержащей ПБ, примерно в два раза меньше (см. данные таблицы и [5]), что вызывается присутствием ПБ, который выступает в качестве промотора иницирующей системы процесса альтернативной сополимеризации.

Что касается конкурирующих реакций (образование АДА, гомополимера пиперилена и ММА), то образование ГП (см. таблицу) в отличие от [7] наблюдается в малой степени (до 4%) даже при относительно высокой температуре (60°C). Возникновение ГММА обуславливается радикальным механизмом его полимеризации за счет иницирования ПБ, эффективность которого значительно увеличивается с ростом температуры, а также концентрации свободного ММА за счет диссоциации промежуточных комплексов.

Альтернативная сополимеризация пиперилена с метилметакрилатом в присутствии  $i\text{-BuAlCl}_2\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$  и ПБ<sup>1</sup>

Условия сополимеризации			Выход, % от мономеров				$[\eta]$ СПЛ, дл/г
ПБ, %-мольн. от ММА	Температура, °С	Время, ч	СПЛ	АДА	ГП	ГММА	
0,5	20	4	1,1	30,6	—	—	—
1,0	20	4	12,1	25,1	—	—	—
2,0	20	4	15,0	28,9	—	2,3	—
1,0**	22	10	6,6	—	—	—	—
0,5	20	10	3,0	23,8	—	—	0,50
1,0	20	10	16,2	24,1	—	0,6	0,88
2,0	20	10	20,7	21,6	—	—	0,94
1,0	40	10	19,2	—	3,5	4,9	1,16
1,0	60	10	16,5	—	4,3	6,7	0,81

Примечание: \* — соотношение ММА:П:Ал 1:1:0,18; \*\* — соотношение ММА:П:Ал 1:1:0,10; СПЛ — альтернативный сополимер; АДА — аддукт Дильса-Альдера; ГП — гомополимер пиперилена; ГММА — гомополимер ММА

Результаты свидетельствуют, что введение ПБ в систему чередующейся сополимеризации в присутствии анизолата изобутилалюминийдихлорида позволяет снизить расход комплексобразователя приблизительно в 2,5 раза, увеличить выход альтернативного сополимера и уменьшить количество аддукта Дильса-Альдера ~ в 1,5–2 раза. Одновременно с указанными эффектами в присутствии модификатора увеличивается продолжительность процесса в 2 раза и снижается молекулярная масса сополимера.

Среди возможных направлений использования указанного сополимера можно наметить следующие: пластификация, модификация ряда полимеров и их композиций, аппретирование волокон, тканей.

1. Kuran W., Pasynkiewicz S., Nedir K., Kowalewska B. // *Makromolekul. Chem.* 1976. V.177. S. 1293.
2. Hirooka M. // *Pure and Appl. Chem.* 1981. Vol.53. P. 681.
3. Заявка ФРГ 4404320 оп. 17.08.1995; РЖХим. 1997. С318П.
4. Wu G. OI. Y., Lu G., Wei Y. // *Polym. Bull.* 1989. Vol.22. №4. P. 393.
5. Мардыкин В.П., Гапоник Л.В. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1997. №2. С. 3.
6. Hirooka M. // *J. Polym. Sci. Part A.* 1996. Vol.34. №12. P. 2265.
7. Requeda C., Polton A., Tardi M., Sigwalt P. // *Eur. Polym. J.* 1989. Vol.25. №12. P.1251.

Поступила в редакцию 19.05.98.

УДК 541.183.2.

С.А.МЕЧКОВСКИЙ, А.И.ЛЕСНИКОВИЧ, С.А.ВОРОБЬЕВА,  
Ю.В.ЗАНЕВСКАЯ, А.Л.КОЗЫРЕВСКАЯ, Е.В.МОЛОТОК

### ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МАГНИТОИЗВЛЕКАЕМЫЕ СОРБЕНТЫ

It were suggested methods of preparing composite sorbents, having selectivity to cesium, strontium and heavy metals ions by using of crushing ground wood, alkylresorcinol gas-expanded plastic, high-dispersion magnetite, sorptionactive fraction of foam and humic acids. It was established that distribution constants of selective sorption metals is increased with decrease of these metals concentration in solution. Possibility of the sorbents application for remediation of contaminated nature objects.

Сорбционно-активные материалы, обладающие высокой селективностью к ионам металлов и улучшенными кинетическими свойствами, привлекают внимание исследователей в связи с решением природоохранных проблем [1,2]. Придание этим материалам магнитных свойств может обеспечить значительное повышение эффективности их использования, поскольку открывается возможность вводить сорбенты в очищаемую среду в виде дисперсной фазы при контролируемой поверхности межфазного контакта и извлекать из среды физическим методом. Применяемые до последнего времени сорбенты в виде волокон или крупных гранул [2] недостаточно эффективны, главным образом в связи с ограниченной поверхностью межфазного контакта.

Как показали наши исследования, придание сорбентам магнитных свойств обычно не снижает емкости и селективности сорбции, а в ряде случаев улучшает эти характеристики, повышая также скорость процесса сорбции – десорбции. Известно также, что магнитные сорбенты способны улучшать ионообменные свойства почв [3], что указывает на возможность использования материалов данного типа для направленного изменения свойств биологических систем. Под действием высокодисперсных магнитных составляющих сорбентов, по-видимому, существенно изменяются информационные свойства структурированных слоев воды, прилегающих к поверхности микрочастиц [4], что может оказывать существенное влияние как на равновесие, так и на динамику массообмена. Однако сведений о закономерностях ионного обмена и сорбции в подобных системах в литературе недостаточно.

Авторами данной статьи разработаны методы получения дешевых сорбентов, селективных к ионам цезия, стронция и тяжелых металлов (Д-АРП-М, ФФ-М и др.), путем иммобилизации на измельченную древесину (размер частиц 0,25–0,5 мм) алкилрезорцинового пенопласта или фенолформальдегидной смолы (частицы <0,1 мм) и магнетита (частицы <0,001 мм) в соотношении по массе 5:5:2. В качестве связующего материала использовали полиметакрилат (12% от общей массы композиции) в виде раствора в хлороформе (1:6). Активирование сорбентов осуществляли смесью вода–ацетон в соотношении 1:1 по объему, затем 0,1 моль/л раствором HCl и 0,1 моль/л раствором NaOH.

Сорбционную способность полученных материалов по отношению к ионам металлов изучали в динамическом режиме при скорости потока 1 мм/с. По выходным кривым определяли обменную емкость (ОЕ) как площадь над кривой (в мг-экв/г) и коэффициенты распределения (К) металлов между фазами как отношение содержания металла в сорбенте и растворе (ммоль/см<sup>3</sup>) при условии полного насыщения сорбента в растворе заданной концентрации.

Модифицирование сорбентов малорастворимыми солями CaCO<sub>3</sub> и CaHPO<sub>4</sub> проводили путем пропитки по методике, описанной [5].

Кинетику ионного обмена изучали методом потенциометрического титрования со стеклянным электродом при времени контакта навесок сорбента в Н-форме с растворами гидроксида натрия переменной концентрации от 1ч до 30 сут.

На рис.1 приведена концентрационная зависимость обменной емкости и коэффициентов распределения для ионов цезия на сорбенте Д-АРП-М. Наблюдается четко выраженное возрастание коэффициентов распределения с уменьшением концентрации цезия в подвижной фазе. Это наиболее характерная особенность обмена на высокоселективных ионообменниках с мелкодисперсной активной фазой, где распределение реализуется в условиях развитой поверхности межфазного контакта. Имеет место возрастание свободной энергии переноса ионов металла в фазу сорбента. По-видимому, это обусловлено возрастанием мощности структурированного граничного слоя воды, сопровождающимся активизацией переноса селективно-сорбируемых ионов к функциональным группам ионообменника.

Аналогичными свойствами обладают и сорбционные системы, содержащие в своем составе высокодисперсные фракции глины. В связи с этим правомерно

предположение, что именно возрастанием коэффициентов распределения по мере уменьшения концентрации селективно-поглощаемого металла обусловлено наблюдаемое закрепление радиоактивного цезия в верхних слоях почвы в районах загрязнений, вызванных аварией на Чернобыльской АС. Сравнительные данные для композиционного сорбента на основе алкилрезорцинового пенопласта, содержащего высокодисперсный магнетит, и фракции глины (рис.2) указывают на то, что глинистые составляющие почв по селективности относительно ионов цезия заметно уступают полученным нами искусственным магнитоизвлекаемым сорбентам. Как видно, существует принципиальная возможность создания искусственных сорбционных барьеров для радионуклидов в почвах, а также очистки загрязненных мест от радионуклидов путем внесения высокодисперсного селективного сорбента и последующего извлечения его за счет магнитных свойств. При этом, как показывают данные рис.2, в качестве селективно-действующих составляющих сорбентов могут быть использованы природные гуминовые кислоты.

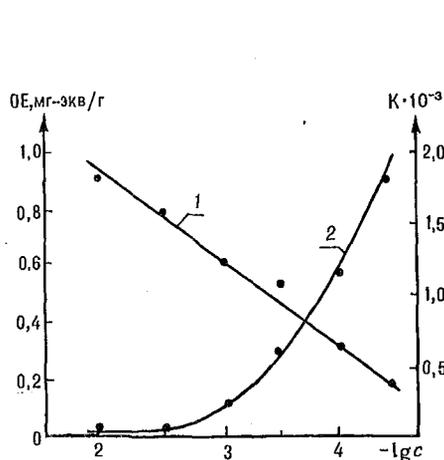


Рис.1. Зависимость обменной емкости (1) и коэффициента распределения (2) от концентрации ионов цезия в растворе. Сорбент Д-АРП-М

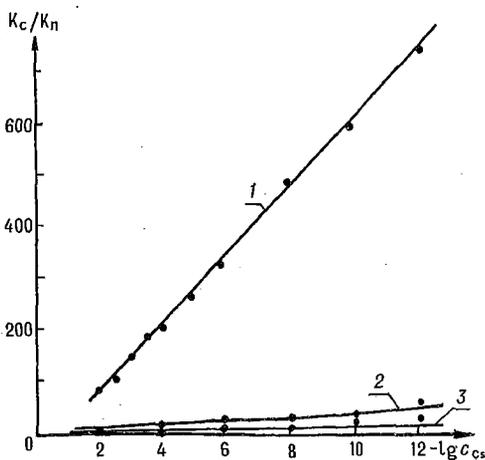


Рис.2. Отношение величин коэффициентов распределения для сорбента Д-АРП-М к коэффициентам распределения для составляющих почв: 1 – фракция глины (0,1 – 0,25 мм), 2 – фульвокислоты, 3 – гуминовые кислоты в зависимости от концентрации цезия в растворе

Данные о влиянии малорастворимых карбонатов и фосфатов металлов на селективность сорбентов к радионуклидам представляют интерес в связи с возможным использованием этих соединений в качестве мелиорантов. Как показано на рис.3, селективность сорбента Д-АРП-М практически не зависит от содержания карбоната кальция даже при его количествах, соизмеримых с количеством сорбента. В случае использования гидрофосфата кальция подобных эффектов не обнаружено при отношении массы соли к массе сорбента меньше 0,001. При более высоких содержаниях наблюдается уменьшение коэффициентов распределения цезия, интенсивно усиливающееся с увеличением содержания соли.

Экспериментальные данные, представленные на рис.4, иллюстрируют эффективность применения сорбента Д-АРП-М для извлечения ионов цезия из глинистых составляющих почвы. Видно, что при 30-суточном контакте сорбента с почвой имеет место 10-кратное снижение содержания цезия в максимально сорбирующей глинистой фракции при отношении массы сорбента к массе этой фракции, равном 0,01. Учитывая тот факт, что доля сорбционно-активной глины в почве сравнительно мала, и радиоактивный цезий, как правило, содержится в тонком слое почвы, можно считать, что в реальных условиях для дезактивации потребуются количества сорбента, соизмеримые с количествами вносимых в почву минеральных удобрений.

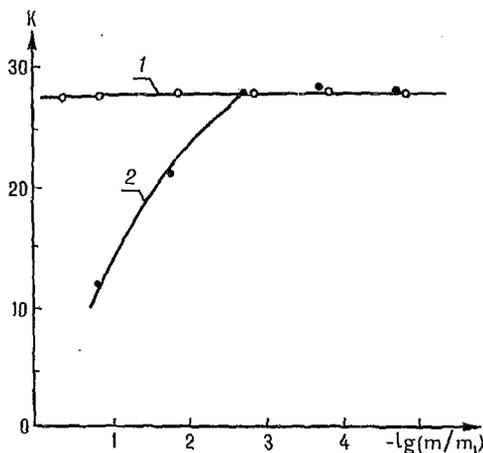


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения цезия от соотношения масс модифицирующей соли и сорбента Д-АРП-М:  
1 -  $\text{CaCO}_3$ , 2 -  $\text{CaHPO}_4$

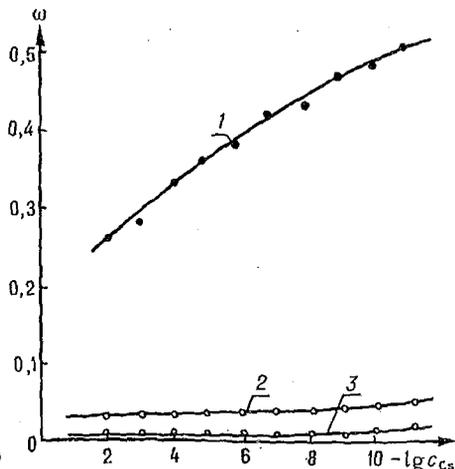


Рис.4. Массовая доля гуминовых кислот (1) и сорбента Д-АРП-М в их смесях с фракцией глины (0,1 - 0,25 мм), соответствующая 10-кратному снижению содержания цезия в глине, в зависимости от концентрации цезия в растворе: 1,2 - распределение в динамическом режиме; 3 - распределение в статическом режиме

Представляет интерес относительно высокая сорбционная способность гуминовых кислот и фульвокислот по отношению к ионам цезия (см. рис.2). Учитывая их доступность, можно говорить о перспективности включения этих веществ в композиционные магнитоизвлекаемые сорбенты в качестве вспомогательных фаз, обеспечивающих интенсификацию переноса цезия из среды к ионообменным центрам селективного искусственного сорбента.

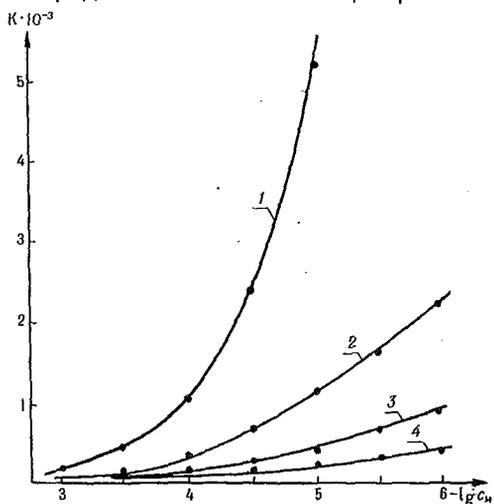


Рис.5. Коэффициенты распределения кобальта (1,2) и меди (3,4) в зависимости от их концентрации в растворе для сорбентов: древесина - трепел (2,4) и древесина - трепел-магнетит (1,3)

Высокую селективность к ионам тяжелых металлов проявляют сорбенты на основе трепела (Ивановское месторождение в Беларуси). Как показывают данные (рис.5), введение высокодисперсного магнетита в композицию древесина - трепел - полиметакрилат приводит к резкому возрастанию селективности по отношению к ионам кобальта. Коэффициенты распределения для кобальта возрастают при этом примерно в 10 раз. Обменная емкость по кобальту (относительно растворов с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л) возрастает соответственно от 0,14 до 0,93 мг-экв/г в расчете на содержание трепела в композиции.

Таким образом, применение высокодисперсного магнетита как составной части композиционных сорбентов позволяет не только

получать магнитоизвлекаемые материалы с большой поверхностью межфазного контакта, но и направленно изменять селективность сорбции.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

1. Лукашев В. К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Мн., 1992.
2. Малютин В. В., Гелис В. М., Пензин Р. А. // Радиохимия. 1993. №3. С.76.
3. Магнетизируемые вещества для улучшения свойств почв. Пат. 684089, Швейцария, МКИ<sup>5</sup> С 01 G 49/02, G 01 C 57/00. 15.07.1994.
4. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1979. С.71.
5. Технология катализаторов. Л., 1989. С.120.

Поступила в редакцию 22.05.98.