

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Э.Б.Аманов, Н.А.Зейналов, И.В.Ахмедова, Р.Г.Сулейманова,
Р.И.Казымова, Л.А.Кадырова

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

С целью получения сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью по ионам переходных металлов, были синтезированы и исследованы сорбционные свойства и кинетика комплексообразующих сорбентов на основе поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) различной степени кватернизации.

Известно, что сорбенты на основе винилпиридинов (ВП) обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам некоторых переходных металлов, в частности меди, кобальта и никеля. Такие сорбенты получают сополимеризацией ВП с различными дивинильными соединениями - дивинилбензолом, дивинилпиридином или диметакриловым эфирами гликолей [1]. Однако сорбционная емкость этих сорбентов по ионам комплексообразующих металлов невелика. Для повышения сорбционной емкости сорбентов синтезировали и кватернизировали поли-4-винилпиридина (П-4-ВП).

П-4-ВП получали полимеризацией ВП фирмы "Merk", который перед использованием перегоняли в вакууме в присутствии ингибитора гидрохинона и отбирали фракцию с температурой кипения 45-47⁰С/4тор, n_D^{20} 1,5490 (литературные данные: т.кип. 64-67⁰С/15-17тор, n_D^{20} 1,5495) [2]. Полимеризацию проводили в растворе толуола в вакууме в присутствии 1вес.% гидроперекиси кумола при 333К. Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре с "висячим" уровнем. Величина $[\eta]$ в 0,1М этанольном растворе LiCl при 303К составляла 0,91.

Кватернизацию осуществляли добавлением к раствору П-4-ВП с концентрацией 1 г/дл различных количеств бензилхлорида при 333К и перемешиванием в течение 8 ч.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 фирмы "Carl Zeiss Iena" в интервале ча-

стот 400-4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Использовали призмы LiF, NaCl, KBr. Образцы для съемок готовили в виде паст в вазелиновом масле или таблеток с KBr по стандартной методике [3].

Образцы П-4-ВП растворяли в метаноле, добавляли N,N¹-метилениакириламид, который использовали в качестве сшивающего агента, выливали их на тefлоновые подложки, установленные на уравнительном столике и после испарения растворителя проводили сшивание путем облучения УФ-светом при 300-320К в течение 6 ч., источником УФ-света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-4. Степень набухания определяли взвешиванием сухих и набухших образцов сшитых сорбентов после удаления адгезионной воды центрифугированием при 1500 g в течение 5 минут и микроскопическим методом, используя микроскоп МИ-8.

Сорбцию осуществляли статическим методом из 0.05М раствора хлористых солей меди, кобальта и никеля. Количество сорбированного металла определяли комплексометрическими методами [4].

Для определения количества пиридиновых функциональных групп, вступивших в реакцию кватернизации, была разработана ИК-спектроскопическая методика. Сущность данной методики заключалась в том, что снимали ИК-спектры гомополимера П-4-ВП, гомополимера четвертичной соли с бензилхлоридом, а также предварительно приготовленных искусственных смесей обоих гомополимеров, в которых их соотношение

изменялось от 1:10 до 10:1. Далее снимали ИК-спектры образцов ПВП, кватернизованных различными количествами бензилхлорида.

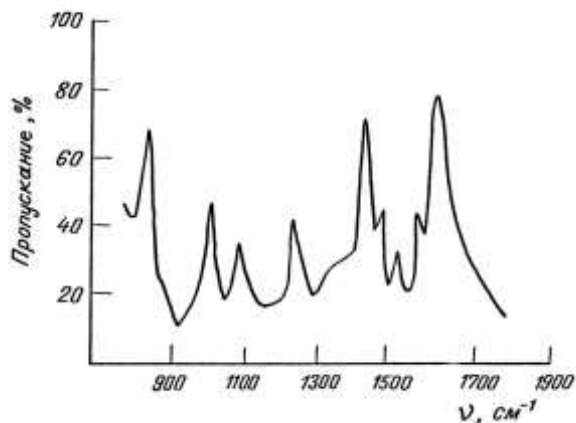


Рис.1. ИК-спектр поли-4-винилпиридина

Такой полосы нет в спектрах гомополимеров четвертичных солей поли-4-винилпиридинов и ее приняли в качестве аналитической. Аналитической полосой для кватернизованных пиридиновых групп является характерная для этих групп полоса при 1640 см^{-1} , которая отсутствует в ИК-спектрах поли-4-винилпиридина (рис.2).

Затем вычисляли отношения оптических плотностей полос в спектрах ква-

Анализ этих спектров показал, что спектры гомополимеров имеют полосы деформационных колебаний при 1600 см^{-1} , относящиеся к свободным пиридиновым группам (рис. 1).

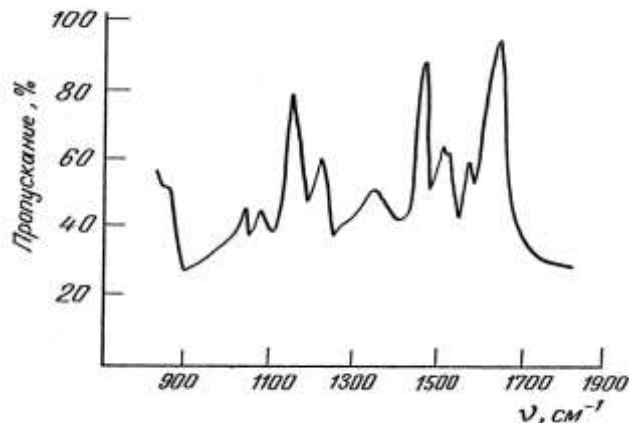


Рис. 2. ИК-спектр четвертичной соли поли-4-винилпиридина

тернизованных образцов П-4-ВП при $1600\text{ (D}_1\text{)}$ и $1640\text{ см}^{-1}\text{ (D)}$ и по результатам строили калибровочные графики. Затем вычисляли отношения оптических плотностей полос в спектрах частично кватернизованных образцов поли-4-винилпиридинов и по калибровочным графикам определяли истинное содержание кватернизованных пиридиновых групп. Результаты приведены ниже.

Количество бензилхлорида, взятое для кватернизации, вес. %
Содержание кватернизованных пиридиновых групп в П-4-ВП, вес. %

10	20	30	40	50	60
8	16	23	31	39	48

Для сорбции сшитые сорбенты предварительно подвергали обработке: предварительно набухшие в 2*n* растворе хлористого натрия, они обрабатывались последовательно водой, 2*M* раствором соляной кислоты, водой, 1*M* раствором едкого натра и снова водой до удаления щелочи. Каждую обработку проводили в течение 8-10 часов. Весь цикл повторяли несколько раз. Затем сорбировали ионы

переходных металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), десорбировали их 1*M* раствором соляной кислоты, промывали дистиллированной водой, обрабатывали 1*M* раствором едкого натра и снова водой. Цикл сорбция - десорбция повторяли 3-4 раза [5,6].

Кинетику сорбции изучали статическим методом: по 50 мл раствора, CuSO_4 , CoCl_2 или NiCl_2 наливали в сосуды с водяной рубашкой для термостатирования

и встряхивали на механической мешалке. Температуру поддерживали от 0° до 60°C в слабокислой среде (рН 4-5). Кинетичес-

кие кривые сорбции ионов меди образцами П-4-ВП различной сшитости приведены на рис. 3.

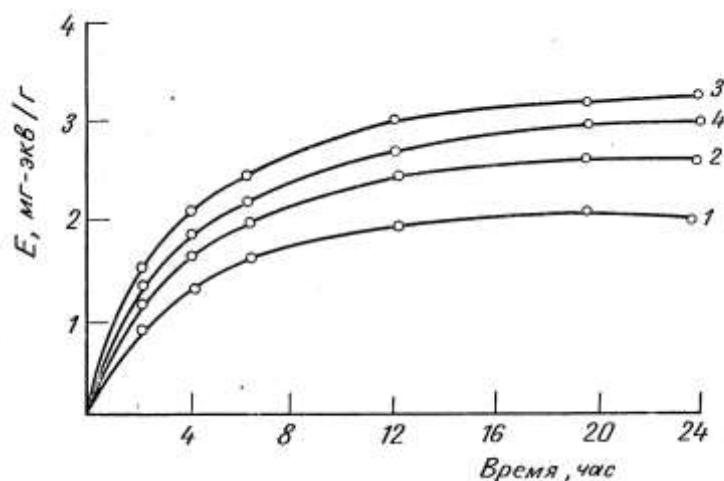


Рис.3. Кинетические кривые сорбции ионов меди из 0.1N раствора CuSO_4 при 40°C сорбентами на основе поли-4-винилпиридина различной степени сшивки: 5% (1), 10% (2), 15% (3) и 25% (4).

Видно, что при повышении степени сшивки сорбционная способность сорбентов сначала увеличивается (до степени сшитости, соответствующей 15% введенного сшивающего агента) и лишь затем падает.

На рис. 4 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди образцом П-4-ВП со степенью сшитости, соответствующей 15% введенного сшивающего агента из растворов CuSO_4 различных концентраций.

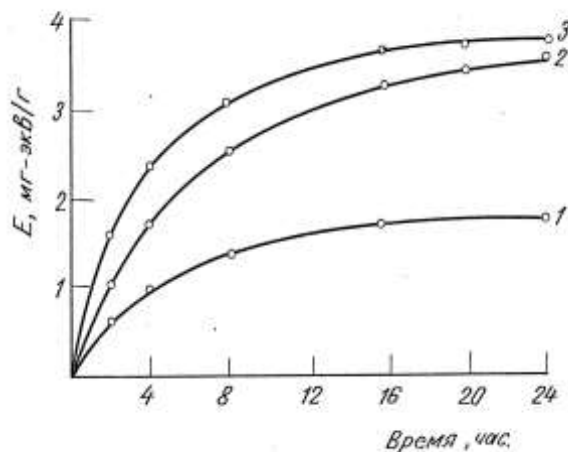


Рис.4. Кинетические кривые сорбции ионов меди сорбентами на основе поли-4-винилпиридина с 15% сшивкой из 0.02 н (1), 0.1 н (2) и 0.5 н (3) растворов CuSO_4 при 40°C .

Видно, что увеличение концентрации раствора с 0.02 до 0.1 н приводит к существенному повышению скорости сорбции. Дальнейшее увеличение концентрации раствора до 0.5 н мало сказывается на сорбционных свойствах сорбентов.

Исследовано также влияние темпе-

ратуры на процесс сорбции. Результаты приведены на рис.5. Как видно из рисунка, повышение температуры сорбции от 20° до 40° также существенно увеличивает скорость процесса. Дальнейшее повышение температуры до 60°C практически не влияет на кинетику сорбции.

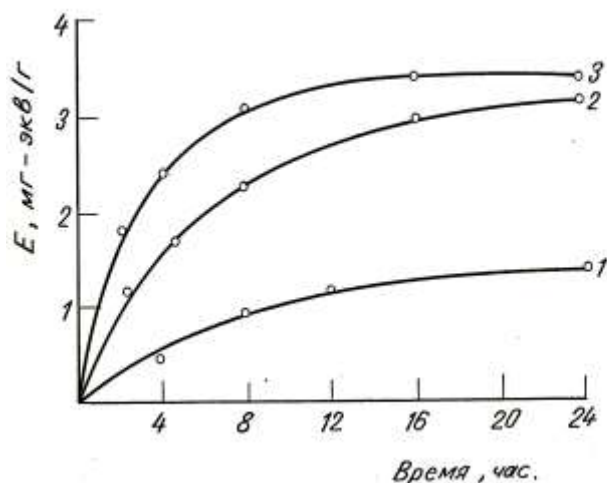


Рис.5. Кинетические кривые сорбции ионов меди сорбентами на основе поли-4-винилпиридина с 15% сшивкой из 0.1 н раствора CuSO_4 при 20⁰ (1), 40⁰ (2), 60⁰ (3).

Исследовали кинетику сорбции ионов меди сшитыми N,N^1 -метиленадиакриламидом образцами поли-4-винилпиридина. Для исследования были

выбраны образцы со степенью кватернизации 23% и степенью сшитости от 5 до 25% в расчете на введенное количество сшивающего агента.

Таблица 1. Сорбционные свойства сшитых образцов П-4-ВП различной степени кватернизации, степень сшитости и степень набухания.

Кватернизация, %	Сшивка, %	Набухаемость, %	Сорбционная емкость, мг-экв/г		
			Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
8	5	198	2.10	0.35	0.41
	10	138	2.55	0.49	0.56
	15	95	2.70	0.62	0.60
	25	64	2.34	0.39	0.37
23	5	278	2.40	0.36	0.41
	10	204	2.83	0.53	0.66
	20	160	3.52	0.71	0.72
	25	99	2.98	0.64	0.68
41	5	412	2.44	0.39	0.36
	10	316	2.68	0.54	0.48
	15	275	2.85	0.60	0.50
	25	230	2.43	0.56	0.43

Как видно, набухаемость сшитых сорбентов монотонно увеличивается с повышением степени кватернизации. Сорбционная емкость полученных сорбентов по ионам меди, кобальта и никеля с повышением степени кватернизации сначала возрастает, а затем падает. Максимальными значениями сорбционной емкости по всем трем металлам обладают образцы со степенью кватернизации 23%. Это можно объяснить тем, что у сорбентов с определенным соотношением свободных гидрофобных и кватернизованных гидрофильных групп происходит компактизация

структур и функциональные группы сближаются [7]. В результате уменьшается различие в энтропии между макромолекулами со свободными и комплексно-связанными с ионами металлов функциональными группами.

Кроме того, сорбционная емкость сорбентов сначала увеличивается при повышении степени сшивания, а затем падает. В случае увеличения сшивания сорбентов происходит более жесткая фиксация выгодного для комплексообразования с ионами металлов пространственного расположения функциональных групп.

Дальнейшее возрастание степени сшивания наряду с фиксацией создает препятствия для диффузии ионов в сорбент.

Авторы считают своим долгом почтить светлую память покойного академика НАНА Аяза Адил оглы Эфендиева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980.
2. Энциклопедия полимеров. М: Советская Энциклопедия. 1972. Т.1. С.422.
3. Литълл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир. 1969. 512 с.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М: Химия. 1979. 360 с.
5. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
6. А.с. 980412 СССР. Б.И. 1987. №6.
7. Efendiev A.A., Amanov E.B., Sultanov Yu.M., Kabanov V.A. 23rd Microsymposium "Selective Polymeric Sorbents", Prague. 1982.

POLİ-4-VİNILPİRİDİN ƏSASINDA SELEKTİV POLİMER SORBENTLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ SORBSİYA XASSƏLƏRİ

***E.B.Amanov, N.A. Zeynalov, İ.V.Əhmədova, R.H.Süleymanova,
R.İ.Kazımova, L.A.Qədirova***

Keçid metalları ilə kompleksmələğətirmə xassəsinə malik yüksək sorbsiya tutumlu sorbentlər almaq üçün poli-4-vinilpiridin əsasında müxtəlif dərəcədə kvaternizasiya olunmuş polimer sorbentlər sintez edilmiş, onların sorbsiya tutumu və kinetikaı öyrənilmişdir.

SYNTHESIS AND SORPTIONAL PROPERTIES OF SELECTIVE POLYMERE SORBENTS ON THE BASIS OF POLY-4-VINILPYRIDINE

***E.B.Amanov, N.A.Zeynalov, I.V.Akhmedova, R.H.Suleymanova,
R.I.Kazimova, L.A.Gadirova***

With the aim of obtaining the sorbents, having a high sorptional capacity according to the ions of the transitional metals, we have synthesized and investigated the sorptional properties and the kinetics of complexforming sorbens on the basis of poly-4-vinilpyridine (P-4-VP) with different degree of quarternization.