

УДК 541.(64+183.12)

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ,
НАСТРОЕННЫЕ НА СОРБИРУЕМЫЙ ИОН**

Кабанов В.А., Эфендиев А.А., Оруджев Д.Д.

Получены спицтые комплексообразующие полимерные сорбенты на основе сополимера диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и акриловой кислоты с настроенным на сорбцию ионов меди расположением макромолекул. Общий принцип заключается в осуществлении взаимодействия линейного полимера и сорбируемых ионов в растворе, когда звенья макромолекул еще сохраняют достаточную подвижность, последующей фиксации оптимальных для сорбции конформаций звеньев макромолекул путем сшивания комплекса полимера с металлом и удалении ионов из спицтого сорбента. Показано, что такая настройка более чем вдвое увеличивает емкость сорбента по сравнению с тем же сополимером, спицтым обычным путем без настройки, и существенно повышает скорость сорбции. В случае настроенных сорбентов скорость сорбции сначала увеличивается с повышением степени спицтости, а затем падает. Можно полагать, что увеличение степени спицтости приводит к более жесткой фиксации конформаций участков макромолекул, оптимальных для сорбции ионов меди. Дальнейшее же сшивание наряду с фиксацией создает препятствие для диффузии ионов в сорбент.

Комплексообразующие полимерные сорбенты привлекают все большее внимание исследователей в связи с их способностью селективно сорбировать ионы из смесей. Однако такие сорбенты не получили пока широкого практического применения из-за присущего им существенного недостатка — замедленной скорости сорбции. Механизму и кинетике сорбции ионов комплексообразующими полимерными сорбентами посвящено сравнительно небольшое число исследований, и в них высказываются противоречивые мнения относительно лимитирующей стадии процесса.

В работах [1—5] указано, что такие процессы лимитируются внутренней диффузией; авторы [6—9] считают, что кинетика этих процессов определяется скоростью химической реакции ионов с функциональными группами сорбента. В некоторых случаях авторы вообще не делают каких-либо выводов, отмечая лишь, что экспериментальные данные не описываются уравнениями, разработанными как для диффузионных процессов, так и для химической реакции [10].

В литературе описаны попытки увеличения скорости сорбции комплексообразующими полимерными сорбентами, содержащими фосфоново-кислотные группы или группы этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее аналогов, переводом их в натриевую форму [3—9]. В цитируемых работах не обсуждается, однако, вопрос об изменении селективности сорбентов, хотя даже из самых общих соображений очевидно, что хорошо диссоциированные натриевые соли комплексообразующих кислот должны обладать значительно меньшей селективностью, чем сами кислоты.

Ранее нами были исследованы сорбционные свойства комплексообразующего полимерного сорбента, полученного сополимеризацией диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и акриловой кислоты и последую-

щим спиванием образовавшегося линейного сополимера, и высказано предположение о том, что стадией, лимитирующей скорость процесса, может являться поворот сегментов макромолекул в выгодное для сорбции положение [11, 12].

Исходя из этого, мы предприняли попытку получить полимерный сорбент с предварительно настроенным на сорбцию локальным расположением участков макромолекул. Такое расположение, будучи зафиксировано межмолекулярным спшиванием, может «запоминаться» макромолекулами, что в свою очередь должно привести к существенному улучшению сорбционных характеристик сорбента.

Следует отметить, что литературные данные дают некоторые основания к выдвижению такого предположения. Например, известны работы [13–16], в которых описано получение специфических силикагелей с большой селективностью адсорбции по заранее заданному веществу путем формирования геля в присутствии адсорбируемого вещества.

Авторы этих работ по-разному объясняли механизм адсорбции, выдвинув различные гипотезы об «отпечатках», «матрицах», «следах» и роли остающегося вещества — формователя. Последнее предположение было, по-видимому, опровергнуто работой [17], в которой показано отсутствие какого-либо соответствия между количеством неэкстрагируемого и специфически адсорбируемого вещества. Известно также, что сорбционная специфичность силикагелей, полученных указанным путем, легко утрачивается при последующей обработке — отмыке и высушивании сорбента.

Несколько лет назад применительно к макромолекулярным моделям ферментов одним из нас был сформулирован принцип настройки переменной первичной структуры цепи на ее оптимальную для сорбции субстрата третичную структуру [18]. В дальнейшем мы предложили метод получения комплексообразующих спиральных полимерных сорбентов с настроенным на сорбцию локальным расположением участков макромолекул [19, 20]. Позднее появились сообщения японских исследователей, где они описывают структурирование поли-4-винилпиридина в присутствии иона металла, используемого в качестве шаблона-вставки [21, 22].

Общий принцип предложенного нами метода заключается в осуществлении взаимодействия линейного полимера и сорбируемого иона в условиях, когда звенья макромолекул еще имеют достаточную подвижность, в последующей фиксации возникающих оптимальных для сорбции конформаций путем спшивания комплекса полимера с металлом и удалении ионов металла из спицового сорбента. В качестве объекта для настройки был использован упомянутый выше сополимер диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой, который настраивали на сорбцию ионов двухвалентной меди. В качестве спивающего агента использовали N,N'-метилендиакриламид.

Диэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты получали по методике [23] и после двукратной перегонки выделяли продукт с т. кип. $62^{\circ}/2$ тор, n_D^{20} 1,4300 (лит. данные: т. кип. $68\text{--}70^{\circ}/3$ тор, n_D^{20} 1,4300). Акриловую кислоту марки ч. перед полимеризацией перегоняли в вакууме $39^{\circ}/10$ тор.

Сополимеризацию смеси 7 г диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и 3 г акриловой кислоты в присутствии 0,1 г гидроперекиси кумола в вакуумированных до 10^{-4} тор кварцевых ампулах возбуждали действием УФ-облучения посредством ртутно-кварцевой лампы высокого давления мощностью 300 Вт.

Сополимер растворяли в этаноле, высаждали диэтиловым эфиром и после двукратного переосаждения сушили в вакууме при комнатной температуре.

Содержание фосфора определяли по методу молибденовой сини [24].

Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре с «висячим» уровнем при 25° . Растворителем служил 0,1 н. этанольный раствор LiCl.

Средневесовую молекулярную массу определяли осмометрическим методом на мембранным осмометре «Packard Model 50» с использованием мембран типа «Hydro-cell Filters» толщиной 90 μm и размером пор 0,01 μm . В качестве растворителя использовали 0,1 н. этанольный раствор LiCl.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$. Образцы для съемок готовили в виде таблеток с KBr по стандартной методике.

Спектры ПМР 10%-ных растворов сополимеров в пиридине снимали на спектрометре «Tesla BS-4876» при частоте 80 МГц при 30°. В качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан.

Раствор сополимера в этаноле с концентрацией 0,8 г/дл смешивали с двойным объемом 0,075 M раствора CuSO₄ в 0,1 н. H₂SO₄. Смесь титровали медно-аммиачным раствором (0,05 M CuSO₄ и 0,5 M NH₄OH) до значения pH 3,95. Скорость титрования подбирали таким образом, чтобы значение pH повышалось не более чем на 0,2 единицы в час. Выпавший медный комплекс полимера отфильтровывали, промывали водой до удаления избытка ионов меди, сушили в вакууме при 35–40°, затем измельчали и смешивали со спивающим реагентом – метилендиакриламидом.

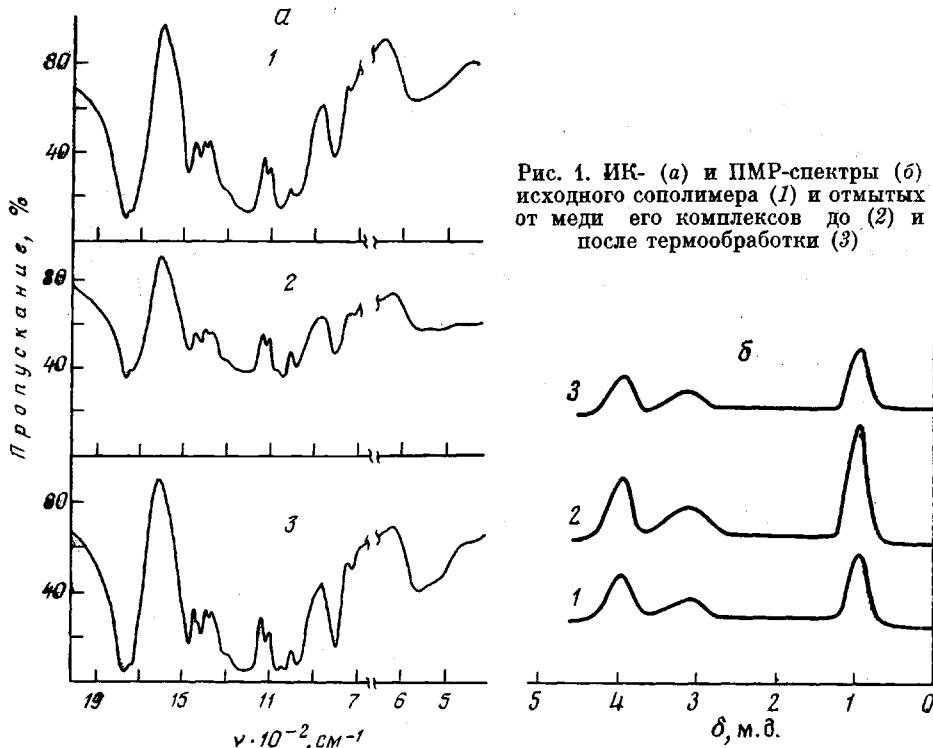


Рис. 1. ИК- (a) и ПМР-спектры (b) исходного сополимера (1) и отмытых от меди его комплексов до (2) и после термообработки (3)

Измельчение и смешение медного комплекса сополимера со спивающим реагентом проводили в вибраторе с диаметром шара 0,8 см в течение 1 мин. Измельченный комплекс имел размер частиц в пределах 0,06–0,09 мм. Небольшую долю (до 5%) частиц размером менее 0,06 мм отбрасывали.

Из полученной смеси прессованием изготовляли таблетки толщиной 0,25 и диаметром 8 мм. Таблетки нагревали в вакуумированных до 10^{-4} tor запаянных ампулах при 150° в течение 5 час. Со спищих таким образом таблеток десорбировали ионы меди обработкой 1 н. HCl. Для сравнения таким же методом готовили спищие таблетки исходного сополимера. Термообработку их проводили при 100°.

Набухаемость определяли взвешиванием сухих и набухших образцов после удаления адгезионной воды центрифугированием при 1500 г в течение 5 мин.

Кинетику сорбции изучали методом ограниченного объема. Процессы протекали в слабокислой среде (pH 4), т. е. в условиях, когда кислотные группы сорбентов не ионизованы и сорбция осуществляется только за счет комплексообразования. Эксперименты проводили при $40 \pm 0,1^\circ$ в терmostатированных сосудах, которые интенсивно встряхивали. 50 мл 0,1 M раствора CuSO₄ доводили до указанной температуры и затем добавляли навеску (около 50 мг) предварительно набухшего в воде сорбента. Через определенные промежутки времени сорбент отделяли от раствора и промывали водой до отрицательной реакции на ионы меди. Ионы меди десорбировали обработкой 1 н. HCl и их содержание определяли комплексометрическим титрованием этилениамиинитрауксусной кислотой с использованием в качестве индикатора мурексида.

Исходный сополимер диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и акриловой кислоты содержал 9,2 вес.% фосфора. Характеристическая вязкость сополимера в 0,1 н. этанольном растворе LiCl при 25° составляла 1,01. Средневесовая молекулярная масса сополимера 160 000.

Для выяснения, не происходит ли в процессе настройки и термообработки деструкции или фракционирования сополимера по составу и молекулярной массе, исследовали исходный образец и отмытые от меди комплексы сополимера до и после термообработки, проведенной в аналогичных условиях, но без добавления сшивющего агента. При этом оказалось, что содержание фосфора во всех трех образцах составляет $9,2 \pm 0,3\%$. Характеристическая вязкость образцов в 0,1 н. этанольном растворе LiCl сохранилась в пределах 0,98–1,01. ИК-спектры, снятые в интервале 400–2000 см^{-1} , и спектры ПМР, как видно из рис. 1, идентичны. Исследование

Рис. 2. Зависимость количества сорбированной линейным сополимером меди от pH среды

Рис. 3. ИК-спектры поглощения комплексов сополимера с медью, содержащих 1,48 (а) и 4,20 мг-экв/г меди (б)

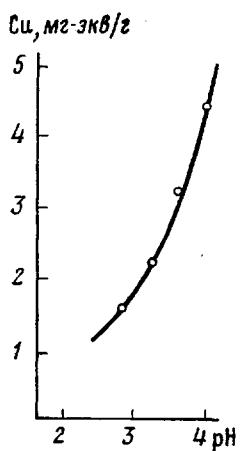


Рис. 2

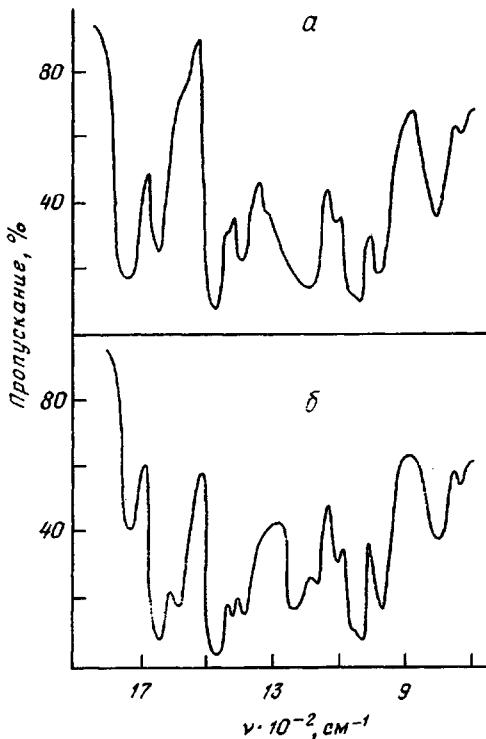
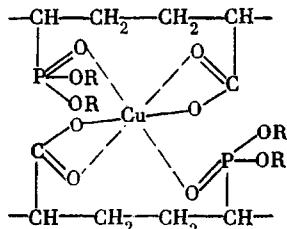


Рис. 3

образцов до и после измельчения в шаровом вибраторе, а также после изготовления таблеток показало, что характеристическая вязкость вследствие указанных операций не меняется.

В процессе титрования комплекс выпадает из раствора при достижении значения pH 2,75. Дальнейшее увеличение pH до 3,95 приводит к резкому увеличению количества поглощенной меди. Зависимость количества сорбированной линейным сополимером меди от pH среды, при котором выделяется комплекс, приведена на рис. 2.

Возможные способы образования координационных связей ионов меди с функциональными группами сорбента могут быть представлены следующей схемой:



Такая схема основывается на данных по сорбции ионов меди, ИК-спектроскопии и вискозиметрических исследований. Сорбция ионов меди из раствора CuSO_4 не сопровождается изменением концентрации анионов SO_4^{2-} в растворе. Концентрация же ионов водорода в растворе увеличивается эквивалентно количеству сорбированной меди. Это указывает на то, что сорбция осуществляется посредством обмена водорода карбоксильных групп на ионы меди. В то же время ионы щелочных и щелочноземельных металлов не поглощаются сорбентом в указанном интервале pH среды. Это показывает, что сорбция с участием неионизованных карбок-

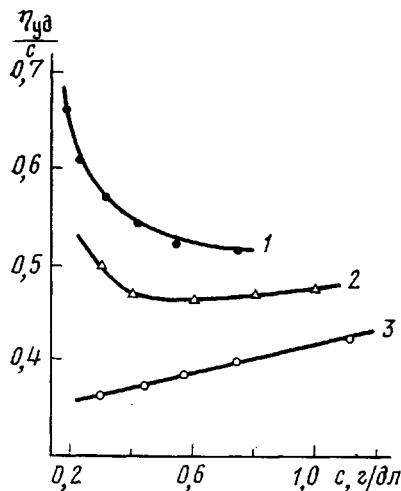


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости приведенной вязкости растворов исходного сополимера от концентрации. 25°; растворитель: вода – этанол (1:1) (1), 0,001 M водно-этанольный раствор MgSO_4 (2) и 0,001 M водно-этанольный раствор CuSO_4 (3)

Рис. 5. Зависимость набухаемости N сшитых сорбентов от количества спивающего реагента: 1 – сополимер, спитый обычным путем; 2, 3 – настроенный сополимер, плотивший 4,2 и 1,48 мг-экв/г меди соответственно

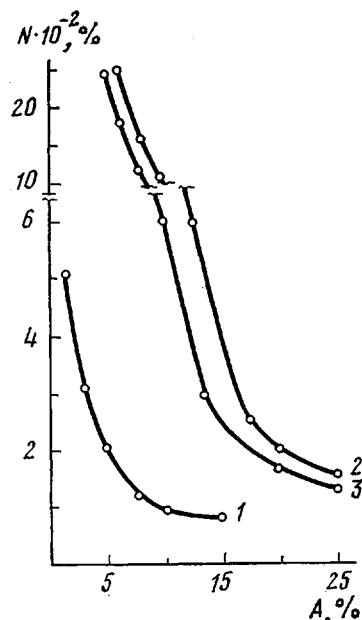


Рис. 5

сильных групп может иметь место только при образовании дополнительных координационных связей между сорбируемыми ионами и соответствующими функциональными группами сорбента.

Сравнение ИК-спектров исходного сополимера и его комплексов, содержащих 1,48 и 4,20 мг-экв/г меди (рис. 1 и 3), показывает, что полоса поглощения при 1740 см^{-1} и широкая полоса с двумя максимумами при 1180 и 1240 см^{-1} , относящимися к группам C=O и P=O , изменяются. В спектре комплекса с содержанием меди 1,48 мг-экв/г полоса при 1740 см^{-1} уменьшается и появляется новая полоса при 1630 см^{-1} . Последняя при увеличении содержания меди до 4,2 мг-экв/г разделяется на два пика (1630 и 1580 см^{-1}). При комплексообразовании с медью меняется также и соотношение максимумов при 1180 и 1210 см^{-1} . Это указывает на то, что и C=O - и P=O -группы участвуют в комплексообразовании с ионами меди.

При добавлении ионов меди в раствор сополимера приведенная вязкость уменьшается более значительно, чем при добавлении такого же количества некомплексообразующих ионов, например ионов магния (рис. 4). Ранее нами было показано, что при комплексообразовании с металлом

макромолекулы принимают более компактные конформации [12, 25]. Существенное сжатие полимерных лигандов вследствие комплексообразования с металлом показано и в работе [22].

Исходный сополимер и два образца комплексов его с медью с содержанием меди 1,48 и 4,20 мг-экв/г были выбраны для исследования сорбционных свойств.

На рис. 5 приведены зависимости набухаемости настроенных и спищих обычным путем (без настройки) образцов от количества введенного сшивающего реагента. Из рисунка видно, что характер изменения набухаемости этих образцов в зависимости от количества сшивающего реагента существенно не меняется, однако при спивании комплексов сополимера

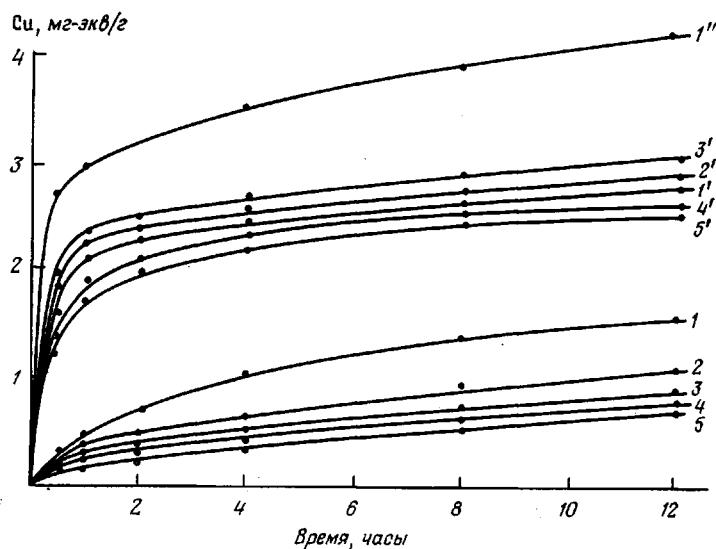


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов меди сополимерами, спищими метилендиакриламидом

1—5 — сополимеры, спищие обычным путем; 1'—5' — сополимеры, поглотившие 1,48; 1'' — 4,2 мг-экв/г меди. Содержание сшивающего реагента, вес.%: 1 — 1,5; 2 — 3,0; 3 — 5,0; 4 — 7,5; 5 — 15; 1' — 5,0; 2' — 10; 3' — 15; 4' — 20; 5' — 25; 1'' — 17,5

с ионами меди для достижения одного и того же значения набухаемости требуется тем больше сшивающего реагента, чем больше меди содержится в спищемом комплексе.

Исследование сорбционных свойств спищих сорбентов показало, что предварительная настройка участков макромолекул на ионы меди с последующим фиксированием их расположения межмолекулярным спищанием позволяет резко увеличить емкость сорбента по сравнению с тем же сополимером, спищим обычным путем (без настройки), и существенно повысить скорость сорбции.

Эффект улучшения сорбционных свойств достигается уже при содержании меди в полимерном комплексе, равном 1,48 мг-экв/г. Увеличение содержания меди до 4,2 мг-экв/г приводит к дальнейшему повышению емкости сорбентов и скорости сорбции.

Кинетические кривые сорбции ионов меди спищими сорбентами приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, скорость сорбции ионов меди на сорбентах, спищих обычным путем (без настройки), уменьшается с увеличением степени спищости. В случае же сорбентов, спищих после предварительной настройки, скорость сорбции, напротив, сначала увеличивается с увеличением степени спищости, а лишь затем падает.

Можно полагать, что увеличение степени спиритости в случае предварительно настроенных сорбентов приводит к более жесткой фиксации возникающих оптимальных для сорбции конформаций участков макромолекул. Дальнейшее же увеличение степени спиритости наряду с фиксацией создает препятствие для диффузии ионов в сорбент.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзербССР

Поступила в редакцию
24 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Heitner-Wirguin, G. Marcowits, J. Phys. Chem., 67, 2263, 1963.
2. A. Varon, W. Rieman, J. Phys. Chem., 68, 2716, 1964.
3. A. Schwarz, J. Marinsky, K. Spiegler, J. Phys. Chem., 68, 918, 1964.
4. В. И. Парамонова, Г. Л. Акопов, Л. А. Колеванова, Радиохимия, 9, 642, 1967.
5. Н. П. Моисеева, В. Г. Синявский, В. С. Михайлов, М. Я. Романович, Ж. общ. химии, 43, 1393, 1973.
6. R. Turse, W. Rieman, J. Phys. Chem., 65, 1821, 1961.
7. C. Heitner-Wirguin, V. Urbach, J. Phys. Chem., 69, 3400, 1965.
8. C. Heitner-Wirguin, J. Kendler, J. Inorg. and Nucl. Chem., 33, 3119, 1971.
9. H. Matsuzuru, Y. Wadachi, Nippon Kagaku Kaishi, 4, 643, 1973.
10. Н. Н. Орлова, В. Н. Толмачев, Е. А. Симоненко, Высокомолек. соед., B14, 335, 1972.
11. А. А. Эфендиев, Е. П. Чернава, Н. Н. Туницкий, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 37, 1035, 1964.
12. А. А. Эфендиев, Сб. Исследования в области кинетики, моделирования и оптимизации химических процессов, т. 2, Изд-во АН АзербССР, 1974.
13. М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 2, 799, 1931.
14. F. Dickey, J. Phys. Chem., 59, 695, 1955.
15. R. Curti, U. Colombo, F. Glerici, Gazz. chim. Ital., 82, 491, 1952.
16. I. Morrison, M. Worsley, D. Shay, G. Hadson, Canad. J. Chem., 37, 1986, 1959.
17. З. З. Высоцкий, Л. Ф. Давнич, М. В. Поляков, Докл. АН СССР, 139, 1400, 1961.
18. В. А. Кабанов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
19. В. А. Кабанов, А. А. Эфендиев, Д. Д. Оруджев, Авт. свид. 502907; Бюлл. изобретений, 1976, № 6, 58.
20. А. А. Эфендиев, Д. Д. Оруджев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B19, 91, 1977.
21. H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, Chem. Letters, 2, 169, 1976.
22. H. Nishide, E. Tsuchida, Makromolek. Chem., 177, 2295, 1976.
23. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 3, 367, 1959.
24. Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия», 1965.
25. Ю. Е. Кирш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Europ. Polymer J., 10, 671, 1974.

COMPLEX FORMING POLYMERIC SORBENTS TUNED TO A ION UNDER SORPTION

Kabanov V. A., Efendiev A. A., Orudzhev D. D.

Summary

The complex forming polymeric sorbents are obtained based on the copolymer of diethyl ester of vinylphosphonic acid and acrylic acid with the disposition of macromolecules tuned to the sorption of copper ions. The general principle consists in the interaction of linear polymer and ions under the sorption in the solution, when macromolecular units still conserve sufficient mobility, the following fixation the macromolecular units optimal to sorption using the polymer complex crosslinkage with metal and removing ions from the crosslinked sorbent. It is shown that such a tuning more than twice increases the sorbent capacity as compared to the same polymer crosslinked by the usual way without tuning, and it essentially increases the sorption rate. In the case of the tuned sorbents, the sorption rate at first increases with the increase of the crosslinkage degree, and then decreases. It could be supposed that the increase of crosslinkage degree leads to more rigid fixation of the conformations of macromolecular portions optimal to the sorption of copper ions. The further crosslinkage along with fixation prevents the diffusion of ions into sorbent.