

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ СПИТЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Сидорчук И. И.,
Кабанов В. А.*

В предыдущих работах [1, 2] нами был описан способ получения предварительно настроенных на сорбируемый ион комплексообразующих полимерных сорбентов, заключающийся в осуществлении взаимодействия линейного полимера и сорбируемого иона в растворе 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 спитой системы.

Исследовали сополимер диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой, который настраивали на сорбцию ионов двухвалентной меди. Спивающим агентом служил N,N'-метилендиакриламид. Было показано, что в результате такой настройки макромолекулы сополимера «запоминают» выгодные для сорбции конформации и это приводит к значительному увеличению емкости сорбентов по ионам меди и к существенному повышению скорости сорбции [3–5].

Для выяснения вопроса, не является ли такое увеличение следствием повышения пористости сорбентов из-за того, что процессу спшивания подвергаются макромолекулы сополимера, связанные с ионами меди, было проведено измерение общей пористости как настроенных, так и спитых обычным путем сорбентов.

Сополимер диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой и его комплексы с медью получали и спивали по методике, описанной нами в работе [4]. Содержание меди в спиваемом комплексе составляло 2,1 ммоль/г.

Пористость оценивали по степени удерживания сухим сорбентом после центрифугирования несольватирующего растворителя. В качестве растворителя использовали предварительно высушенный и перегнанный n-декан, в котором присутствие воды реагентом Фишера не обнаруживалось. Методика определения пористости подробно описана в работе [6].

Было установлено, что пористость настроенных и спитых обычным путем сорбентов одинакова и составляет 0,003 см³/г. Эта величина практически не изменяется при изменении степени спиности образцов с 5 до 20 %. Таким образом, сорбируемое соединение меди, как и следовало ожидать, диспергируется в твердом образце до атомно-молекулярных размеров и не влияет на макроскопическую структуру сорбента.

Следующим этапом было получение сорбентов с повышенной пористостью и изучение их сорбционных свойств.

Для повышения пористости сорбентов в спиртовый раствор сополимера вводили LiCl в количестве 4,2 ммоль лития на 1 грамм сополимера. Это количество соответствует максимальному содержанию меди в спиваемых комплексах [4]. Хлористый литий растворяется в спирте, являющемся растворителем также и для сополимера, но не сорбируется сополимером. Поэтому после высушивания образца он остается в нем в виде твердых включений.

В растворы сополимера, содержащие хлористый литий, вводили от 5 до 20 вес.% спивающего реагента – N,N'-метилендиакриламида. Полученные растворы выливали на подложки стеклянных колец, установленные на уравнительном столике. Растворитель испарялся при комнатной температуре. Для получения спитой пленки сорбента ее после испарения растворителя облучали УФ-светом при температуре 80–100° в течение 2 ч.

В кольцо заливали дистиллированную воду и набухшие пленки через несколько часов легко снимали с подложки. Полученные пленки несколько раз обрабатывали 1 М раствором HNO_3 до полного удаления включений хлористого лития (проба на азотнокислое серебро).

Определяли пористость образцов, спитых различным количеством N,N' -метилендиакриламида (рис. 1). Как видно из рисунка, спшивание сополимера в присутствии включений хлористого лития позволяет больше чем на порядок повысить их пористость по сравнению со спитыми без

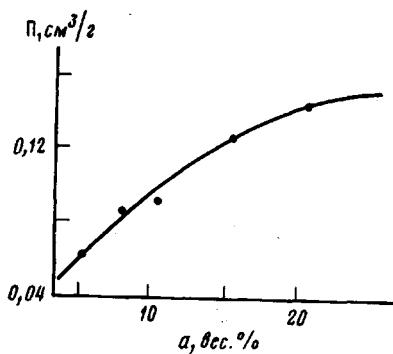


Рис. 1

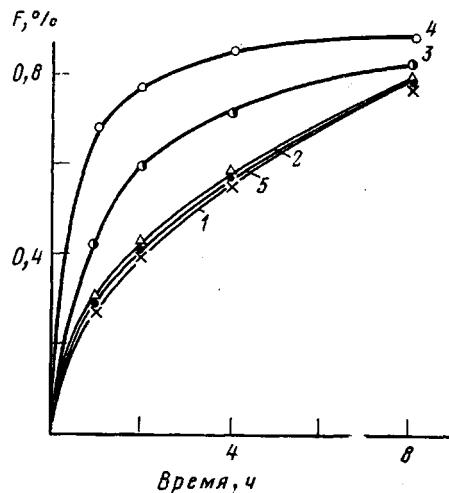


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость общей пористости сорбентов Π , спитых в присутствии хлористого лития, от количества введенного сшивющего реагента (a)

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов меди сорбентами, спитыми различными количествами N,N' -метилендиакриламида в присутствии хлористого лития. Содержание метилендиакриламида 5 (1), 7,5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 вес. % (5)

хлористого лития сополимерами. При этом значения пористости монотонно увеличиваются с повышением степени спитости сорбентов. Последнее можно объяснить тем, что менее густо спитые макромолекулы сополимера сохраняют большую подвижность. Поэтому при набухании происходит частичное «залечивание» пор, образовавшихся в результате включения хлористого лития.

Исследовали сорбционные свойства спитых в присутствии хлористого лития сорбентов по отношению к ионам меди. Сорбцию осуществляли статическим методом из 0,05 М растворов CuSO_4 . Эксперименты проводили при $40 \pm 0,1^\circ$ в термостатированных сосудах, которые интенсивно встряхивались. Через определенные промежутки времени образцы сорбента отделяли от растворов и промывали водой до отрицательной реакции на ионы меди (проба на мурексид). Ионы меди десорбировали с образцов обработкой их 1 М раствором HCl , и их содержание определяли комплексометрическим титрованием этилендиаминтетрауксусной кислотой с использованием в качестве индикатора мурексида.

Предельные значения сорбционной емкости сорбентов приведены ниже.

Количество введенного сшивющего реагента, вес. %	5	7,5	10	15	20
Емкость, ммоль/г	0,94	1,14	1,34	1,39	0,97

Кинетические кривые в виде зависимости степени завершенности процесса (F) от времени представлены на рис. 2. Как видно, увеличение степени спитости, а вместе с ней и пористости сорбентов приводит вначале к увеличению емкости сорбентов и скорости сорбции (кривые 1–4). Однако

достигаемое улучшение сорбционных характеристик спиральных сополимеров значительно меньше, чем при их настройке на сорбируемый ион [4], хотя пористость настроенных сорбентов почти на порядок меньше. Дальнейшее повышение степени спиральности сополимеров, спицаемых в присутствии хлористого лития, приводит к еще большему увеличению пористости сорбентов, но ухудшает их сорбционные характеристики (кривая 5). Можно полагать, что дальнейшее увеличение степени спиральности сорбентов настолько увеличивает жесткость спиральных макромолекул, что они, утрачивая в определенной степени способность к «затечиванию» пор, утрачивают и гибкость, необходимую для поворота их в выгодное для сорбции ионов положение. Это и является причиной уменьшения емкости сорбентов и скорости сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. А.с. 502 907 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1976, № 6.
2. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 91.
3. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М. Доклады АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 356.
4. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 589.
5. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 259.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Круглицкая В. А. В кн. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1976, вып. 11, с. 13.

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

Поступила в редакцию
2. II. 1981

УДК 541(42+64+183.12)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Калабина А. В.,
Голубев В. Б., Зубов В. П.*

В ряде работ [1, 2] по исследованию чередующейся сополимеризации были высказаны предположения, что при образовании донорно-акцепторного комплекса между мономерами происходит существенное увеличение реакционной способности двойных связей каждого из мономеров. Такое взаимодействие между мономерами должно приводить к тому, что при достаточно высоких концентрациях комплекса реакция будет происходить практически только путем присоединения комплексов мономеров к концам растущих полимерных цепей («комплексный механизм»).

При исследовании сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) методом ЭПР оказалось, что, действительно, реакция образования чередующихся сополимеров протекает, во всяком случае при низких температурах [3], практически только по комплексному механизму. Вместе с тем при сополимеризации МА с винилфениловым эфиром (ВФЭ) значительная часть актов роста цепи происходит путем присоединения свободных мономеров [3, 4]. Эти различия в механизме полимеризации не связаны с концентрациями и термодинамическими ха-