

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛПИРИДИНА

Эфендиеев А. А., Аманов Э. Б., Кабанов В. А.

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 различными дивинильными соединениями — дивинилбензолом, дивинилпиридином, диметакриловыми эфирами гликолей [1]. Однако сорбционная емкость этих сорбентов по ионам комплексообразующих металлов невелика. С целью получения сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью по ионам переходных металлов, нами синтезированы и исследованы сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов на основе ВП различной степени кватернизации.

Поли-4-винилпиридин (ПВП) получали полимеризацией ВП фирмы «Мерск», который перед использованием перегоняли в вакууме в присутствии гидрохиона. Полимеризацию проводили в растворе толуола в вакууме в присутствии 1 вес.% гидроперекиси кумола при 333 К. Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре с «висячим» уровнем. Величина $[\eta]$ в 0,1 M этанольном растворе LiCl при 303 К составляла 0,91.

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

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области 400–2000 см⁻¹. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с КBr по стандартной методике.

Образцы ПВП растворяли в метаноле, добавляли N,N'-метилендиакриламид, который использовали в качестве сшивющего агента, выливали их на подложки стеклянных колец, установленные на уравнительном столике, и после испарения растворителя проводили сшивание путем облучения УФ-светом при 300–320 К в течение 6 ч. N,N'-метилендиакриламид очищали перекристаллизацией из кипящего ацетона.

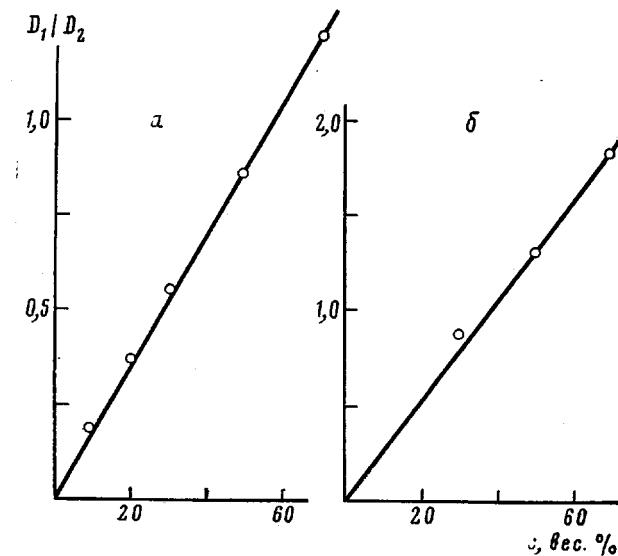
Степень набухания определяли взвешиванием сухих и набухших образцов спиртовых сорбентов после удаления адгезионной воды центрифугированием при 1500 г в течение 5 мин.

Сорбцию осуществляли статическим методом из 0,05 M растворов хлористых солей меди, кобальта и никеля. Количество сорбированного металла определяли комплексонометрическими методами [2].

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 ВП, гомополимера его 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.

Анализ этих спектров показал, что спектр ПВП имеет полосу деформационных колебаний при 1600 см⁻¹, относящуюся к свободной пиридиновой группе. Такой полосы нет в спектре гомополимера четвертичной соли ВП, и ее приняли в качестве аналитической. Аналитической полосой для кватернизованных пиридиновых групп является характерная для этой группы полоса при 1640 см⁻¹, которая отсутствует в ИК-спектре ПВП.

Вычисляли величины оптических плотностей полос 1600 (D_1) и 1640 см⁻¹ (D_2) и по результатам строили калибровочные графики, где по оси ординат отложено отношение оптических плотностей, а по оси абсцисс — содержание свободных или кватернизованных пиридиновых групп (рисунок).



Зависимость соотношения оптических плотностей от содержания свободных (а) и кватернизованных пиридиновых групп (б)

Затем вычисляли отношения оптических плотностей полос в спектрах кватернизованных образцов ПВП и по калибровочным графикам определяли истинное содержание кватернизованных пиридиновых групп. Результаты приведены ниже.

Количество бензилхлорида, взятое для кватернизации, вес. %	10	20	30	40	50	60
Содержание кватернизованных пиридиновых групп в ПВП, вес. %	8	16	23	31	39	48

Сорбционные свойства спиченных образцов ПВП различной степени кватернизации представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, набухаемость спиченных 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

Таблица 1
Сорбционные свойства образцов ПВП различной степени кватернизации, спичных 15% N,N'-метилендиакриламида

Кватернизация, вес. %	Степень набухания, вес. %	Сорбционная емкость, ммоль/г		
		Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
8	83	1,38	0,34	0,31
16	137	1,62	0,36	0,34
23	157	1,78	0,43	0,42
31	166	1,71	0,42	0,39
39	260	1,37	0,31	0,25
48	313	1,11	0,26	0,21

Таблица 2

Сорбционные свойства образцов ПВП со степенью кватернизации 23%, спищих различными количествами N,N'-метилендиакриламида

Количество спишающего агента, вес. %	Степень набухания, вес. %	Сорбционная емкость по Cu^{2+} , ммол/г
5	203	1,06
10	175	1,38
15	154	1,72
25	96	1,55

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

В табл. 2 приведены данные по сорбции ионов меди спищими различными количествами N,N'-метилендиакриламида образцами ПВП со степенью кватернизации 23 %. Как видно из таблицы, сорбционная емкость сорбентов сначала увеличивается при повышении степени спшивания, а затем падает. В случае увеличения спшивания сорбентов происходит более жесткая фиксация выгодного для комплексообразования с ионами металлов пространственного расположения функциональных групп. Дальнейшее возрастание степени спшивания наряду с фиксацией создает препятствия для диффузии ионов в сорбент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, с. 336.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, с. 360.

Институт теоретических проблем химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию
27.II.1983

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

АКТИВИРОВАНИЕ ЭПОКСИДАМИНОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Галибей В. И., Эпимахов Ю. К., Батог А. Е.,
Дерменжи Н. М.

Среди множества известных бинарных инициирующих систем значительный интерес представляют системы, возникающие при взаимодействии диацильных пероксидов с третичными аминами. Благодаря высокой эффективности некоторые из них с успехом применяются для инициирования радикальных процессов [1]. С целью повышения прочности, теплостойкости и адгезии к различным материалам в полимерные композиции часто добавляют эпоксидные соединения [2]. Поскольку по строению эпоксидамин (ЭА) является третичным амином, можно предположить,