

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ  
ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ**

*Эфендиев А. А., Султанов Ю. М., Аббасова Б. К.,  
Багбанлы С. И., Кабанов В. А.*

Ранее был разработан новый метод синтеза полимеров с комплексообразующими функциональными группами для использования их в качестве сорбентов, селективных к ионам металлов. Он основан на использовании «памяти» полимерной композиции и заключается в предварительной настройке макромолекул несшитого комплексообразующего полимера в выгодное для сорбируемых ионов положение с последующей фиксацией оптимальных для сорбции ионов конформаций посредством межмолекулярного спшивания и удаления шаблонных ионов из спищих сорбентов [1, 2].

Показано, что макромолекулы, спищие таким образом, могут «запоминать» свою предысторию, т. е. конформации, предпочтительные для сорбируемых ионов, что приводит к существенному улучшению сорбционных характеристик сорбентов.

Цель настоящей работы — получение полимерных сорбентов, содержащих иминные функциональные группы, предварительно настроенные на сорбцию ионов меди и никеля, и исследование их сорбционных свойств. Спищие полимеры, содержащие иминные функциональные группы, способны сорбировать ионы меди и никеля путем образования с ними комплексов [3, 4].

Объектом данного исследования выбраны сорбенты, получаемые на основе продуктов конденсации полиэтиленполиаминов (ПЭПА), эпихлоргидрина (ЭХГ) и аммиака [5].

Для получения сорбентов с макромолекулами, настроенными на предпочтительную сорбцию ионов меди и никеля, готовили комплексы меди и никеля (использовали  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ч.д.а.) с промышленным ПЭПА ( $M=275$ , содержание титруемого азота 21,5%), в которых количество меди изменялось.

Таблица 1

**Значения сорбционной емкости  
ненастроенного и настроенных  
сорбентов**

Сорбент	Содержание шаблонных ионов в спищем комплексе, мг-экв на 1 г ПЭПА	Равновесная степень набухания, %	Сорбционная емкость по ионам (мг-экв/г)	
			меди	никеля
Ненастроенный	0	80	3,5	1,4
Настроенный на ионы меди	2	100	5,8	2,7
	3	130	7,8	2,9
	4	150	7,8	2,9
Настроенный на ионы никеля	3	130	7,3	3,7

Таблица 2

**Предельные коэффициенты распределения ионов меди и никеля при комплексообразовании с сорбентами**

Сорбент	Содержание шаблонных ионов в спищем комплексе, мг-экв на 1 г ПЭПА	Предельные коэффициенты распределения ионов (мл/г)	
		меди	никеля
Ненастроенный	0	1945	700
Настроенный на ионы меди	2	4085	790
	3	4985	790
	4	5850	810
Настроенный на ионы никеля	3	3340	3695

от 2 до 4 мг-экв, а концентрация никеля составляла 3 мг-экв на 1 г ПЭПА. ЭХГ промышленный подвергали очистке по методике [6] и получали олигомер ЭХГ и аммиака (брали аммиак водный марки ч.д.а.) путем прибавления по каплям 1 моля аммиака (12,5%-ный водный раствор) к 2 молям ЭХГ при температуре 65–70° в течение 1 ч и выдерживанием реакционной смеси при этой температуре в течение 2 ч. Полученный олигомер смешивали с комплексами ПЭПА с ионами меди и никеля. Количество олигомера составляло 1,3 г на 1 г ПЭПА. Реакционную смесь нагревали при 80° в течение 3 ч и затем при 90–100° в течение 2 ч. Ионы меди и никеля десорбировали из полученных таким путем сшитых комплексов обработкой их 1 м. НСl. Полученные сорбенты промывали дистиллированной водой, переводили в депротонированную форму обработкой их 1 м. NaOH и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата.

Исследовали сорбционные свойства полученных сорбентов, используя стандартные методики [7]. Определяли степени набухания, емкость сорбентов и предельные коэффициенты распределения ионов меди и никеля, изучали кинетику сорбции. Для сравнения рассматривали сорбционные свойства сорбентов, полученных на основе тех же продуктов, но с использованием стандартного метода.

Равновесные степени набухания и сорбционные емкости полученных сорбентов приведены в табл. 1. Способность к набуханию повышается с увеличением содержания ионов меди, взятой для настройки, в ее комплексах с ПЭПА. Сорбционная емкость сорбентов по отношению к ионам металла, на которые они настроены, возрастает более чем в 2 раза по сравнению с сорбентом, полученным стандартным методом.

Эффект увеличения сорбционной емкости достигается при содержании меди в ее комплексе с ПЭПА 2 мг-экв/г и продолжает расти до содержания меди 3 мг-экв/г. Дальнейшее увеличение количества меди не приводит практически к повышению сорбционной емкости сорбента.

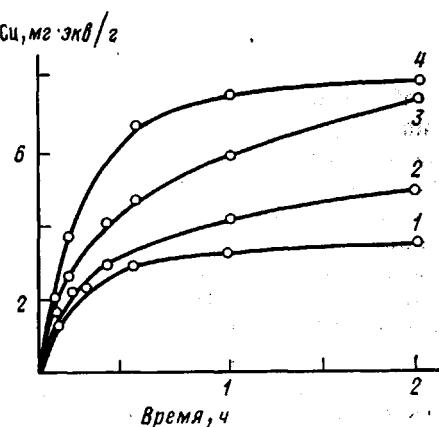
Кинетические кривые сорбции ионов меди ненастроенным и настроенным сорбентами представлены на рисунке. Предварительная настройка сорбентов позволяет существенно повысить скорость сорбции. Чем больше меди содержится в сшиваемом комплексе, тем выше скорость сорбции.

Предельные коэффициенты распределения ионов меди и никеля при контакте их с полученными сорбентами приведены в табл. 2, из которой видно, что предварительная настройка сорбентов приводит к существенному (3–5 раз) увеличению предельных коэффициентов распределения ионов меди и никеля по сравнению с ненастроенными сорбентами. Оно тем больше, чем больше шаблонных ионов металла содержится в сшиваемом комплексе.

Таким образом показано, что сорбционная емкость, селективность и скорость сорбции сорбентов на основе продуктов конденсации ПЭПА, ЭХГ и аммиака могут быть существенно улучшены использованием метода предварительной настройки на сорбируемые ионы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. А. с. 502907 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 6, с. 58.
2. Efendiev A. A., Kabanov V. A. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 11, p. 2077.
3. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленмин. М.: Наука, 1971, с. 203.
4. Салладзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, с. 336.



Кинетические кривые сорбции ионов меди ненастроенным (1) и настроенными сорбентами, полученными в присутствии 2 (2), 3 (3) и 4 мг-экв меди на 1 г ПЭПА (4)

5. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 51.
6. Липатова Т. С., Бакало Л. А., Ищенко С. С. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1238.
7. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, с. 208.

Институт теоретических проблем  
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию  
26.XII.1983

УДК 541.64:546.214

## ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ОЗОНОМ В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

*Крисюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т.*

Из-за высокой окислительной активности озона его взаимодействие с полимерами часто протекает в диффузационном режиме, и поэтому важно знать не только кинетические, но и диффузионные характеристики системы озон — полимер. Методы оценки коэффициента диффузии, используемые для инертных газов [1], в этом случае не годятся, и найти диффузионные характеристики озона можно, изучая кинетику его реакции с полимером в условиях лимитирования диффузией. Настоящая работа посвящена изучению диффузионной кинетики реакции озона с пленками изотактического ПП различной толщины.

Использовали ПП со степенью кристалличности ~0,65, характеристической вязкостью в тетралине при 408 К  $[\eta]_0 = 2,32$ ,  $M_w = 380\,000$  и индексом расплава 1,05 г/10 мин. Пленки ПП получали из порошка прессованием на целлофановой подложке при 450 К и давлении 15 МПа. Расплав ПП подвергали закалке в воде при 273 К. Скорость взаимодействия озона с ПП измеряли с помощью прибора АДС-2 по различию в концентрациях  $O_3$  на входе и выходе реактора. Концентрация озона во всех опытах составляла  $10^{-5}$  моль/л газовой смеси; навеска полимера (15–150) ·  $10^{-6}$  кг. Опыты проводили при последовательном повышении и при последовательном понижении температуры реактора. В обоих случаях результаты в пределах ошибки совпадали.

В работе [2] показано, что скорость взаимодействия  $O_3$  с ПП  $v_{O_3}$  пропорциональна концентрации озона в газовой фазе

$$v_{O_3} = \gamma k_{O_3} [O_3]_r [RH], \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент сорбции озона полимером, который связывает концентрацию озона в газовой фазе и приповерхностном слое полимера  $[O_3]_r = \gamma [O_3]$  (в данной работе для удобства использовали безразмерную величину  $\gamma$ , т. е.  $[\gamma] = \frac{\text{моль } O_3/\text{л газа}}{\text{моль } O_3/\text{л полимера}}$ );  $k_{O_3}$  — эффективная константа скорости поглощения озона;  $[RH] = 23,8$  моль/кг — концентрация мономерных звеньев в ПП без учета наличия в ПП кристаллической и аморфной фаз.

В случае протекания реакции в кинетическом режиме  $k_{O_3}$  имеет смысл реальной константы скорости  $k$  реакции третичной связи С—Н мономерного звена ПП с озоном. При окислении в диффузационном режиме значение  $k_{O_3}$  определяется величиной  $k$ , коэффициентом диффузии озона в ПП  $D$ , толщиной образца  $l$  и значением  $[O_3]$ . Связь между этими величинами находится путем решения уравнения диффузии  $O_3$  в ПП с одновременно протекающей химической реакцией, которое для стационарного режима в одномерном случае имеет вид

$$D \frac{d^2 [O_3]}{dx^2} = k [O_3] [RH], \quad (2)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности пленки. Решение этого уравнения для