

УДК 541(64+183.12)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАСТРОЕННЫХ НА НИКЕЛЬ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Молочников Л. С., Султанов Ю. М., Ильичев С. А., Бабкин О. Н.,
Гаибли Р. А., Оруджев Д. Д., Эфендиев А. А.

Получен ряд настроенных на никель сорбентов на основе полиэтиленполиаминов, эпихлоргидрина и аммиака с существенно улучшенными сорбционными свойствами. Методом ЭПР с использованием Cu(II) в качестве парамагнитной метки показано, что настройка обеспечивает при последующем связывании ионов никеля образование комплексов одинакового состава, однородность которых тем выше, чем больше металла вводится при настройке. При сорбции вначале насыщаются поверхностные функциональные группы сорбента, а затем происходит диффузия металла в объем сорбента.

Ранее было показано, что настройка полиэтиленполиаминов (ПЭПА) на комплексообразование с медью позволяет существенно улучшить сорбционные свойства получаемых на их основе сорбентов [1–3]. Исследование комплексов меди с синтезированными сорбентами методом ЭПР показало, что настройка обеспечивает при последующем связывании с металлом преимущественное формирование комплексов одинакового состава, строение которых идентично строению комплексов их низкомолекулярных моделей в растворах. Было также показано, что сохранение в фазе сорбента комплексов, образующихся в растворе, является предпосылкой хороших сорбционных свойств сорбентов и каталитических свойств их комплексов с переходными металлами [4–6].

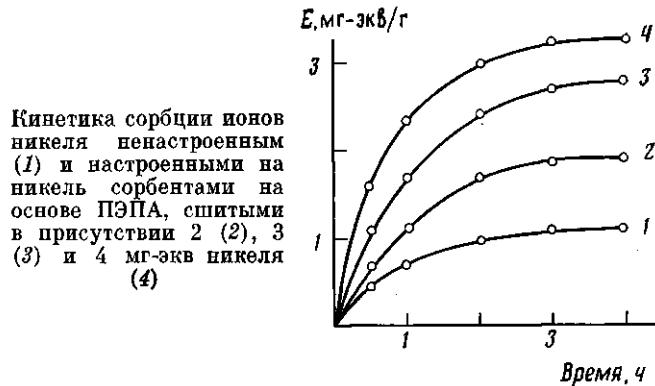
Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию настроенных на никель сорбентов на основе ПЭПА.

Объектами исследования служили синтезированные нами на основе ПЭПА и олигомера эпихлоргидрина с аммиаком (ЭХГА) сорбенты типа АН-31, отличающиеся от промышленного соотношением ЭХГА и ПЭПА. Это АН-31л (индекс «л» означает, что образец получен в лаборатории) и настроенные на никель сорбенты на основе тех же исходных веществ АН-31лн2Ni, АН-31лн3Ni и АН-31лн4Ni (индекс «н» означает, что сорбент настроенный, цифра показывает количество никеля, введенного при настройке в мг-экв/г ПЭПА).

Для получения настроенных на никель сорбентов на основе ПЭПА и ЭХГА готовили растворы комплексов ПЭПА с никелем, в которых содержание металла изменялось от 2 до 4 мг-экв на 1 г ПЭПА. Получали также олигомер ЭХГА [2] и прибавляли его к комплексам ПЭПА с никелем. Количество ЭХГА 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 металла десорбировали из спичек таким образом комплексов обработкой их 1 н. раствором соляной кислоты. Сорбцию меди осуществляли в статических условиях из 0,1 н. растворов CuSO₄.

Сорбционные свойства полученных сорбентов приведены в табл. 1 и на рисунке. Видно, что способность сорбентов к набуханию монотонно увеличивается с повышением содержания металла в комплексе. Сорбционная емкость настроенных на никель сорбентов по ионам никеля увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с ненастроенным сорбентом. Наибольшую емкость и скорость сорбции проявляет сорбент, полученный в присутствии 4 мг-экв никеля на 1 г ПЭПА.

Интересно исследовать строение комплексов, формируемых в фазе настроенных на никель сорбентов, используя ионы меди в качестве парамагнитной метки. Степень заполнения сорбентов медью варьировали в



Кинетика сорбции ионов никеля ненастроенным (1) и настроенными на никель сорбентами на основе ПЭПА, спитыми в присутствии 2 (2), 3 (3) и 4 мг-экв никеля (4)

пределах 3–8% от сорбционной емкости, что обеспечивало хорошо разрешенный сигнал ЭПР в области параллельной ориентации. При этом допускали, что незначительное по отношению к основным сорбируемым ионам количество меди не должно искажать характер их взаимодействия с сорбентами. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1307 в трехсанитметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре.

В табл. 2 представлены параметры спектров ЭПР комплексов меди с сорбентами на основе ПЭПА различной степени протонирования. В случае полностью протонированной формы сорбентов ($\alpha \rightarrow 1$) влияния настройки на структуру комплексов практически не наблюдается. При этом сорбционные свойства сорбентов также почти не меняются. Для настроенного на медь сорбента АН-31лн4Си в частично протонированной форме ($\alpha=0,4$) характерен четырехаминный комплекс I с параметрами ЭПР спектра $g_{\parallel}=2,198$, $A_{\parallel}=16,7$ мТл, в котором ион меди координирует на себе три соседних этилендиаминовых фрагмента цепи полимера [4, 7]. Возникающие при этом отклонения от плоской структуры приводят к

Таблица 1

Сорбционные свойства ненастроенного и настроенных на никель сорбентов

| Сорбент | Равновесная степень набухания, % | Сорбционная емкость по ионам никеля, мг-экв/г | Сорбент | Равновесная степень набухания, % | Сорбционная емкость по ионам никеля, мг-экв/г |
|------------|----------------------------------|---|------------|----------------------------------|---|
| АН-31л | 80 | 1,4 | АН-31лн3Ni | 130 | 3,7 |
| АН-31лн2Ni | 100 | 2,9 | АН-31лн4Ni | 160 | 3,9 |

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР комплексов меди в сорбентах на основе ПЭПА

| Сорбент | Сорбция из раствора меди ($\alpha \rightarrow 1$) | | Сорбция из смеси растворов меди и никеля ($\alpha=0,4$) при соотношении Cu : Ni | | | | Сорбция из смеси растворов меди и цинка ($\alpha=0,4$) при соотношении Cu : Zn == 1 : 100 | | | |
|------------|---|-----------------------|---|-----------------------|-----------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | | | Сорбция из раствора меди ($\alpha=0,4$) | | 1 : 1 | | 1 : 100 | | | |
| | g_{\parallel} | A_{\parallel} , мТл | g_{\parallel} | A_{\parallel} , мТл | g_{\parallel} | A_{\parallel} , мТл | g_{\parallel} | A_{\parallel} , мТл | g_{\parallel} | A_{\parallel} , мТл |
| АН-31л | 2,221 | 17,6 | 2,210 | 18,3 | 2,207 | 17,9 | 2,224 | 16,9 | 2,227 | 16,9 |
| АН-31лн2Ni | 2,216 | 17,6 | 2,205 | 18,4 | 2,206 | 18,1 | 2,222 | 17,3 | 2,223 | 17,1 |
| АН-31лн3Ni | 2,216 | 17,4 | 2,202 | 16,4 | 2,202 | 16,3 | 2,226 | 16,6 | 2,204 | 17,5 |
| АН-31лн4Ni | 2,221 | 17,2 | 2,203 | 16,3 | 2,200 | 16,1 | 2,220 | 17,5 | 2,204 | 16,2 |
| АН-31лн4Cu | 2,214 | 17,6 | 2,198 | 16,7 | 2,200 | 16,5 | 2,202 | 16,4 | 2,202 | 16,3 |

уменьшению значения константы сверхтонкого взаимодействия A_{\parallel} . В том случае, когда ион меди взаимодействует с двумя этилендиаминовыми фрагментами, не являющимися непосредственными соседями в цепи полимера, формируется плоский квадратный комплекс II с близким к комплексу I значением g -фактора и значительно большей величиной константы сверхтонкого взаимодействия ($g_{\parallel}=2,205$, $A_{\parallel}=18,4$ мТл). Повышение степени протонирования сорбента ($\alpha \rightarrow 1$) уменьшает вероятность координирования ионами меди этилендиаминовых фрагментов полимера, и в этом случае наблюдаемый комплекс III с $g_{\parallel}=2,221$, $A_{\parallel}=17,6$ мТл можно отнести к четырехаминному с меньшим, чем в комплексе II, числом хелатных циклов. По-видимому, часть этилендиаминовых структур в протонированной форме сорбента способна участвовать в комплексообразовании лишь одним атомом азота.

Сопоставление параметров спектров ЭПР комплексов меди с настроенными и пенастроенными сорбентами в частично протонированной форме показало, что настройка их на ионы никеля в какой-то мере способствует и настройке этих сорбентов на медь. Так, сорбенты, полученные в присутствии 3 или 4 мг-экв никеля на 1 г ПЭПА, образуют с медью комплексы типа I, как и в случае сорбента, настроенного на медь [4]. Полученные в присутствии меньших количеств никеля сорбенты образуют с медью комплексы типа II.

При совместной сорбции частично протонированной формой сорбентов меди и никеля (мольное соотношение Cu : Ni = 1 : 1) варьирование исходных концентраций ионов обоих металлов в широком диапазоне не выявило каких-либо отличий в составе комплексов меди, формируемых в фазе сорбентов, от тех, которые образуются при индивидуальной сорбции меди. Наблюдавшееся с ростом концентрации меди в исходном растворе уширение компонент сверхтонкой структуры и ухудшение общей разрешенности спектра связано с усилением диполь-дипольных взаимодействий между сорбированными ионами меди по мере увеличения их содержания в сорбенте.

В случае совместной сорбции ионов меди и никеля в условиях значительного превышения концентрации последних (мольное соотношение Cu : Ni = 1 : 100) вместо комплекса I в настроенном на никель сорбенте образуется комплекс III. В то же время в настроенном на медь сорбенте ионы меди не теряют способности формировать комплекс I даже в столь неблагоприятных условиях.

При совместной сорбции меди и цинка в этих же условиях сохраняется характерный комплекс I в фазе сорбентов, настроенных как на медь, так и на никель в присутствии 4 мг-экв металла. В случае же сорбента с меньшим количеством никеля, введенного на стадии настройки, вместо комплекса I обнаруживается комплекс II. Сорбция никеля на сорбенте, настроенном на никель с предварительно сорбированной медью (степень заполнения сорбента медью ~3% от сорбционной емкости), показала, что медный комплекс I перестраивается в комплекс III при приблизительно шестикратном превышении никеля в сорбенте по сравнению с медью. Отметим, что суммарное содержание металлов в сорбенте при этом не превышало 20% от его сорбционной емкости. Влияние концентрации ионов никеля и цинка на строение комплексов меди в сорбентах обусловлено конкуренцией преобладающего вида ионов и связыванием их с участками макромолекул, находящихся в благоприятных для сорбции этих ионов конформациях.

При исследовании настроенных на медь сорбентов [4] мы не наблюдали перестройки комплекса I вплоть до самых высоких (доступных для изучения методом ЭПР) степеней заполнения сорбента медью. Поэтому нет оснований предполагать, что изменения в строении медных комплексов происходят за счет стерических искажений полимерной матрицы при насыщении. По-видимому, настройка сорбентов на никель обеспечивает ионам никеля режим «наибольшего благоприятствования» и в ситуации, когда свободные места локализации исчерпаны и ионы никеля начинают вытеснять медь. Перестройка комплексов меди при относительно малой

степени заполнения сорбента может свидетельствовать о поверхностной сорбции, когда вначале происходит насыщение металлом функциональных групп сорбента, расположенных на поверхности, а затем металл диффундирует в объем сорбента. Именно в этом случае при общей незаполненности сорбента все функциональные группы в поверхностных слоях оказываются занятами и ионы никеля начинают вытеснять ионы меди.

Таким образом, применение ЭПР-спектроскопии с использованием меди в качестве парамагнитной метки к исследованию комплексов с настроенными на никель сорбентами показало существенное изменение строения комплексов в фазе таких сорбентов по сравнению с ненастроенными, как и в случае настроенных на медь сорбентов. Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к ионам никеля обладает сорбент, полученный в присутствии 4 мг-экв никеля на 1 г ПЭПА. В фазе этого сорбента формируются комплексы никеля одинакового состава, строение которых аналогично строению их низкомолекулярных моделей в растворе. При меньших количествах металла, используемого при настройке, строение комплексов искажается тем больше, чем меньше металла используется при настройке.

Показано также, что в случае настроенных на никель сорбентов вначале насыщаются поверхностные функциональные группы сорбента, а затем происходит диффузия металла в объем сорбента. Это хорошо согласуется с работой одного из авторов настоящей статьи с соавторами [8], где при помощи радиоактивных изотопов меди был установлен аналогичный механизм сорбции ионов меди карбоксилодержащими ионообменниками.

Авторы выражают искреннюю признательность В. А. Кабанову за ценные советы и обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Efendiev A. A., Sultanov Yu. M., Kabanov V. A. // IUPAC Macro'83, Polymer Chemistry. Abstracts. Bucharest, 1983. P. 91.
2. Эфендьев А. А., Султанов Ю. М., Аббасова Б. К., Багбанлы С. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 264.
3. Sultanov Yu. M., Gaibly R. A., Amanov E. B., Sidorchuk I. I., Efendiev A. A. // IUPAC Macro'87, Modification of Polymers. Abstracts. Merseburg, 1987. P. 49.
4. Кабанов В. А., Молочников Л. С., Ильинцев С. А., Бабкин О. Н., Султанов Ю. М., Оруджев Д. Д., Эфендьев А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2459.
5. Кабанов В. А., Молочников Л. С., Ильинцев С. А., Бабкин О. Н., Султанов Ю. М., Оруджев Д. Д., Эфендьев А. А. // Аз. хим. журн. 1985. № 4. С. 145.
6. Efendiev A. A., Orujev D. D., Shakhtakhtinsky T. N., Kabanov V. A. // Proc. of the Fifth Intern. Symp. on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Netherlands, 1986. Р. 717.
7. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
8. Эфендьев А. А., Карагедов С. С., Попков Ю. А., Ибрагимов Ч. Ш., Шахтахтинская А. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 128.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию
25.XI.1987

Уральский лесотехнический
институт

SYNTHESIS AND STUDY OF PREARRANGED FOR NICKEL SORBENTS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE POLYAMINES

Molochnikov L. S., Sultanov Yu. M., Il'ichev S. A., Babkin O. N.,
Gaibli R. A., Orudzhev D. D., Efendiev A. A.

Summary

Some prearranged for sorbents on the basis of polyethylene polyamines, epichlorhydrin and ammonia having the essentially improved sorptional properties have been obtained. It has been shown by ESR method with Cu(II) as a paramagnetic label that prearrangement provides for subsequent nickel ions binding the formation of complexes of the same composition. The more metal is introduced at prearrangement the higher is the homogeneity of these complexes. In the course of sorption in the first turn the surface functional groups of a sorbent are saturated, then the diffusion of the metal into the sorbent volume takes place.