

© 1990 г. Л. С. Молочников, Л. В. Демидова, Ю. М. Султанов,
Р. А. Гаибли, Д. Д. Оруджев, Э. Б. Аманов,
А. А. Эфендиев

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ, НАСТРОЕННЫХ НА СОРБЦИЮ МЕТАЛЛОВ

Термохимическим методом изучены свойства настроенных на сорбцию металлов и ненастроенных поливинилпиридиновых сорбентов. Сорбция меди настроенными сорбентами происходит с большим экзотермическим эффектом. Выявлена зависимость теплового эффекта от степени связывания медью пиридиновых фрагментов сорбента. По величине теплового эффекта настроенные сорбенты на основе различных полимеров располагаются в убывающий ряд: поли-2,5-метилвинилпиридин, поли-4-винилпиридин и поли-2-винилпиридин.

Ранее был разработан принцип конформационной настройки сорбентов на сорбцию металлов, позволяющий существенно повысить сорбционную емкость, скорость и селективность сорбции [1—4]. Можно предположить, что улучшение сорбционных свойств происходит вследствие уменьшения энергетических затрат, необходимых для конформационной перестройки макромолекул при эффективном комплексообразовании с металлом.

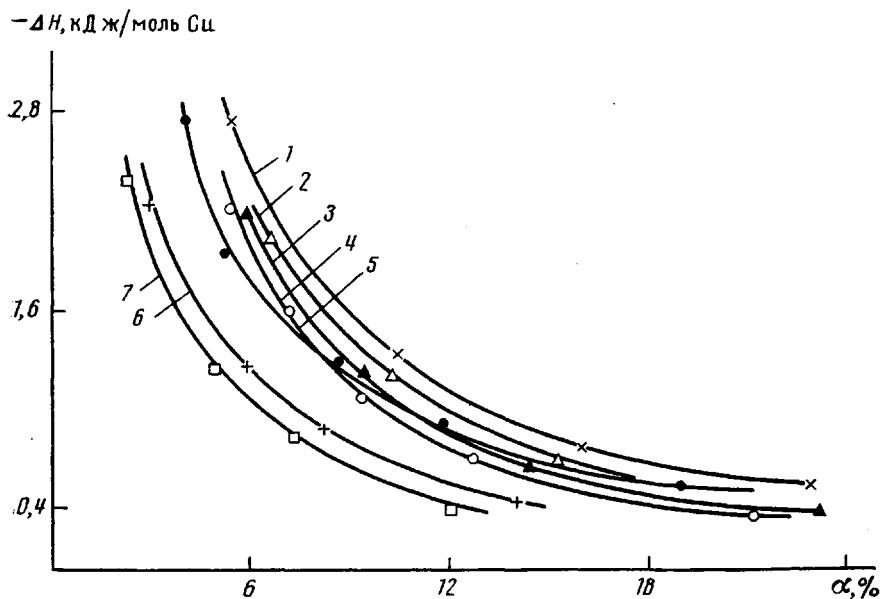
В работе [5] показано, что поли-2,5-метилвинилпиридин (I) по данным ПМР-исследований должен обладать лучшими комплексообразующими свойствами по сравнению с поливинилпиридином (II) и поливинилпиридином (III). Однако экспериментальные исследования показали, что сорбенты на основе I обладают худшими сорбционными свойствами, чем сорбенты на основе II, возможно из-за стерических препятствий.

Цель настоящей работы — исследование влияния настройки на энергику процесса комплексообразования с металлом поливинилпиридиновых сорбентов.

Сорбенты получали, как описано в работе [4]. В случае настроенных на медь и кобальт сорбентов к его обозначению присоединяется символ металла. Сорбционная обменная емкость по 0,1 н. соляной кислоте настроенных и ненастроенных сорбентов практически одинакова и составляет для I 8,0, для II 7,2 и для III 6,1 ммоль/г.

Тепловые эффекты сорбции ионов металла измеряли на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. Навеску сорбента в количестве 6 мг помещали в стеклянную ампулу с 0,2 мл воды и выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре, обеспечивая тем самым набухание. Затем ампулу с набухшим сорбентом помещали в реактор, заполненный предварительно 3,5 мл раствора нитрата меди с варьируемой концентрацией. Всю систему вводили в калориметрическую ячейку, где происходило термостатирование в течение 2 ч. После этого смешивали набухший сорбент с раствором и измеряли тепловыделение. Темпера смещения водного раствора нитрата меди с небольшим количеством (~6 вес.%) воды, к тому же находящейся в фазе сорбента, была незначительной, и ее в расчет не принимали. В независимых опытах, сохраняя соотношения массы сорбента, объема воды для набухания и объема раствора нитрата меди теми же, что и в калориметрических опытах, определяли сорбционную емкость сорбентов и рассчитывали степень связывания пиридиновых фрагментов сорбента α .

Изменение энталпии в процессе сорбции ΔH складывается из энталпии образования координационных связей пиридиновых азотов с ионом металла $\Delta H_{\text{к.с.}}$; энталпии вытеснения молекул воды из первой коорди-



Зависимость теплового эффекта сорбции меди поливинилпиридиновыми сорбентами от степени заполнения α : I_{Cu} (1), I_{Cu} (2), II_{Cu} (3), II (4), I (5), III_{Cu} (6), III (7)

национной сферы металла ΔH_l ; энталпии дегидратации пиридиновой группы ΔH_s и энталпии деформации полимерной матрицы ΔH_d . Первой из составляющих соответствует экзотермический процесс, в то время как остальные три дают эндотермические вклады [6, 7].

Экзотермический эффект сорбции меди (рисунок) на исследованных смолах хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [6] на винилипиридиновых сорбентах АН-40, АН-25, АН-23, и указывает на определяющее значение вклада от формирования координационных связей металла с функциональными группами сорбента в изменение энталпии сорбции.

В работах [6, 7] сопоставляются значения ΔH для различных сорбентов при существенно различных степенях заполнения их металлами. Сравнение тепловых эффектов без учета α позволяет сопоставить брутто-эффекты и, по-видимому, не позволяет оценить предрасположенность функциональных групп разных сорбентов к комплексообразованию $\Delta H_{k.c.}$. Проведенное в данной работе сопоставление изменений энталпии при одинаковых величинах α , рассчитанных на основании данных ЭПР, на наш взгляд, в какой-то мере решает эту проблему.

При малых значениях α ненастроенные сорбенты по тепловыделению ($-\Delta H$) располагаются в ряд II > I > III, который совпадает с рядом¹ АН-40 > АН-25 > АН-23, установленным в работе [6]. Поскольку при таких значениях α ΔH мало, а величины ΔH_l и ΔH_s изменяются незначительно (во всяком случае, для АН-40 и АН-25 [6]), представленные выше ряды отражают изменение энергии образования координационных связей функциональными группами сорбентов. По мере роста величины α выгодные для размещения ионов металлов положения оказываются заполненными и резко возрастает ΔH_d . Начиная с $\alpha = 6\%$ ряд перестраивается и становится I > II > III. Следовательно, сорбент I имеет такое расположение функциональных групп, что энергетические затраты на деформацию в нем существенно меньше, чем в II.

¹ Указанные иониты получают сополимеризацией 4-винилипиридинина, 2,5-метилвинилипиридинина и 2-винилипиридинина с дивинилбензолом соответственно.

При очень малых значениях α тепловые эффекты сорбции меди одинаковы для настроенных сорбентов и их ненастроенных аналогов. Это объясняется тем, что при малых значениях α для комплексообразования не требуется деформация цепей, и ΔH определяется лишь природой функциональной группы. Настроенные на медь сорбенты располагаются по величине теплового эффекта в ряд $I_{\text{Cu}} > II_{\text{Cu}} > III_{\text{Cu}}$ во всем изученном диапазоне значений α , что отличает их от ненастроенных сорбентов. В настроенных сорбентах с ростом величин α затраты на деформацию цепей меньше, и поэтому суммарный тепловой эффект для них больше, чем для ненастроенных аналогов (кривые располагаются выше). Однако при достаточно высоких значениях α (26% для I_{Cu} и 18% для II_{Cu}) тепловые эффекты сорбции настроенными и ненастроенными сорбентами становятся снова одинаковыми, что показывает пределы проявления эффекта настройки сорбентов с точки зрения энталпийного фактора. При больших значениях α , по-видимому, в настроенных образцах координация функциональными группами ионов меди требует тех же самых деформационных преобразований в цепях полимера, что и в ненастроенных. При этом наблюдаемое улучшение сорбционных характеристик настроенных сорбентов при более высоких значениях α [4] не противоречит данному выводу, поскольку оно связано не только с выигрышем в энергетике процессов, но и с большей доступностью функциональных групп. Здесь проявляется и энтропийный фактор.

Общее для всех изученных сорбентов уменьшение ΔH с ростом величины α связано с конфигурационной перестройкой цепей, проявляющейся в компактизации клубка полимера [8] и уменьшении объема сорбента [9]. При этом ближайшее окружение иона металла остается неизменным, но меняются гидратированность незакомплексованных функциональных групп ΔH_s и внутренняя энергия системы, связанная с взаимным расположением цепей ΔH_d . Оба эффекта эндотермичны, что и ведет к уменьшению суммарного теплового эффекта сорбции.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за ценные советы и обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. А.с. 502907 СССР // Б. И. 1976. № 6. С. 58.
2. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 2. С. 356.
3. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 6. С. 1393.
4. Эфендиев А. А., Аманов Э. Б., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 6. С. 1393.
5. Аманов Э. Б., Сидорчук И. И., Агаева Э. А., Шнулин А. Н., Аббасова Б. К., Эфендиев А. А. // Докл. АН АзССР. 1986. Т. 42. № 3. С. 48.
6. Копылова В. Д., Вальдман А. И., Панфилов Б. И., Мочалова Л. А., Салададзе К. М., Фрумкина Е. Л., Вальдман Д. И., Хардин А. П. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 407.
7. Копылова В. Д., Вальдман А. И., Вальдман Д. И., Портных Н. В. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1539.
8. Кирш Ю. Э. Дис... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978. 280 с.
9. Салададзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980. 336 с.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзССР

Уральский лесотехнический
институт

Поступила в редакцию
04.05.90