

УДК 541(182.3+4):547.551

ГЕТЕРОГЕННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

© 2001 г. А. В. Орлов, О. Ю. Юрченко, С. Г. Киселева, В. С. Разуваева, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 27.07.2000 г.
Принята в печать 23.11.2000 г.

На основе реакции пограничной полимеризации анилина на поверхности дисперсных Al_2O_3 и SiO_2 получен высокоеффективный гетерогенный комплексообразующий сорбент. Показано, что его сорбционная емкость в значительной степени зависит от содержания полианилина в сорбенте и может достигать аномально высоких показателей. Полученный сорбент имеет высокие кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} и обладает способностью многократной обратимой сорбции–десорбции.

Среди полимеров с системой сопряженных двойных связей полианилин занимает особое место, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств и простоте получения.

Большинство этих свойств тесно связаны с лабильной физико-химической структурой полианилина, способной реагировать на воздействия некоторых факторов окружающей среды. Так, например, изменение pH среды позволяет получать полимеры со свойствами как диэлектрика, так и высокопроводящего материала [1]. На основе полианилина созданы высокоеффективные потенциометрические биосенсоры [2, 3], различные химические сенсоры и датчики [4–6].

Разработанный нами метод пограничной окислительной полимеризации анилина [7] позволяет непосредственно в ходе синтеза получать высококачественные полианилиновые покрытия на поверхности практически любого материала независимо от его формы и химического состава.

В настоящей работе рассмотрен метод получения высокоеффективных гетерогенных сорбентов с использованием реакции пограничной полимеризации анилина на поверхности различных дисперсных носителей [8]. Определены основные параметры сорбции солей металлов (на примере $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) из водных растворов и их зависимость от условий получения сорбента.

E-mail: avorlov@ips.ac.ru (Орлов Андрей Васильевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х. ч.) дважды перегоняли при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х. ч.) очищали перекристаллизацией по методике [9]. Соляную кислоту (ч. д. а.), сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) использовали без дополнительной очистки. Дисперсные носители Al_2O_3 (по Брокману, нейтральный (pH 9–10), "Reanal") и SiO_2 (LSL 5/40 для хроматографии (pH 6–7), "Chemapol") перед использованием промывали 1 М соляной кислотой, дистиллированной водой и сушили под вакуумом до постоянной массы. Водные растворы реагентов готовили с использованием бидистиллированной воды.

Полимеризацию анилина в объеме реакционного раствора проводили, прикрепляя охлажденный раствор персульфата аммония (0.2 моль/л) к перемешиваемому раствору анилина (0.2 моль/л) в водном растворе 1 М соляной кислоты при охлаждении на ледяной бане при температуре реакционной смеси 277–278 К. По окончании реакции (3 ч) раствор отфильтровывали и полианилин промывали разбавленным раствором соляной кислоты для удаления остатков мономера и низкомолекулярных продуктов. Затем полианилин нейтрализовывали водным 0.5 М раствором амиака и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушили под вакуумом до постоянной массы.

Гетерогенные сорбенты на основе полианилина, полученные пограничной полимеризацией анилина

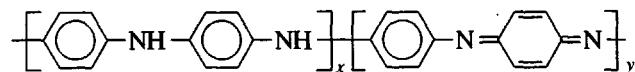
(полимер 1), готовили по следующей методике [8]. В термостатированный аппарат барабанного типа загружали дисперсный носитель (Al_2O_3 или SiO_2), добавляли охлажденный раствор анилина необходимой концентрации (0.02–0.2 моль/л) в 1 М соляной кислоте и затем раствор персульфата аммония в эквимольном отношении к анилину. Реакцию проводили при постоянном перемешивании (30 об/с) и температуре 277–278 К в течение 3–6 ч в зависимости от концентрации реагентов.

По окончании реакции смесь отфильтровывали, тщательно промывали 0.2 М раствором HCl и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем сорбент вновь переносили в аппарат барабанного типа, где его нейтрализовали в 0.5 М растворе аммиака при охлаждении и постоянном перемешивании в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный сорбент сушили под вакуумом до постоянной массы. Содержание полианилина в гетерогенном сорбенте определяли гравиметрически и по данным элементного анализа (ошибка определения содержания полианилина до 0.25%). Сорбцию CuSO_4 изучали статическим методом, для чего гетерогенный сорбент на основе полианилина приводили в контакт с раствором CuSO_4 , требу-

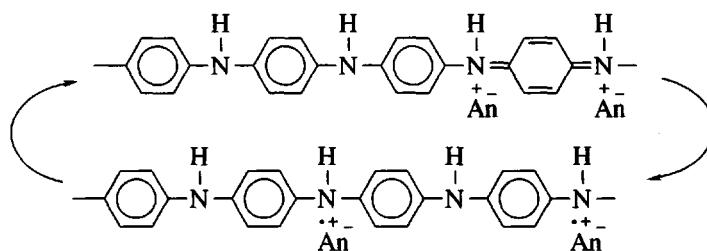
мой концентрации (0.02–0.2 моль/л) при комнатной температуре и перемешивании в течение 6 ч, после чего сорбент отфильтровывали, избыток соли удаляли дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. Сорбционную емкость гетерогенного сорбента по CuSO_4 определяли тремя независимыми методами, а именно: гравиметрически, по данным атомно-адсорбционного анализа и по изменению концентрации раствора соли над сорбентом с помощью УФ-спектроскопии, для чего заранее была проведена калибровка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полианилин, являясь полимером с системой сопряженных двойных связей, содержит в своем составе фениленаминные и хинодииминные группы



Типичная структура эмеральдинового основания предполагает примерно равные значения x и y . При допировании такого рода структур различными органическими и неорганическими кислотами легко может быть получена электропроводящая форма полианилина, которая схематично представлена ниже.



Процесс является обратимым, и допированная форма полианилина опять переводится в эмеральдиновое основание обработкой щелочными агентами.

Таким образом, полианилин можно представить как слабоосновный анионит, в составе которого присутствуют вторичные и третичные атомы азота, непосредственно входящие в общую систему сопряжения полианилиновой цепи. А процессы допирования и обратной реакции являются ни чем иным, как ионным обменом.

Наличие в структуре полианилина системы полисопряжения и атомов азота с неподеленной электронной парой обусловливает возможность комплексообразования его с солями металлов, имеющих вакантные места в $3d$ -оболочке.

Для изучения комплексообразующих свойств полианилина был получен дисперсный порошок полимера по методике, описанной выше. В качестве комплексующейся соли исследовали водные растворы CuSO_4 . Мономер (анилин) легко образует с ней прочный нерастворимый комплекс. В результате контакта полианилина с водным раствором соли в течение 20 ч сорбция $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ составила 0.06 г на 1 г полианилина, что в пересчете на анилиновую единицу ($\text{AE} = -\text{PhNH}-$) составило 0.02 моль Cu^{2+} на 1 моль AE , или 0.25 мг-экв/г при условии эквивалента, равного единице. Для сравнения аналогичный показатель для поливинилпиримидина составляет около 4 мг-экв/г по Cu^{2+} [10].

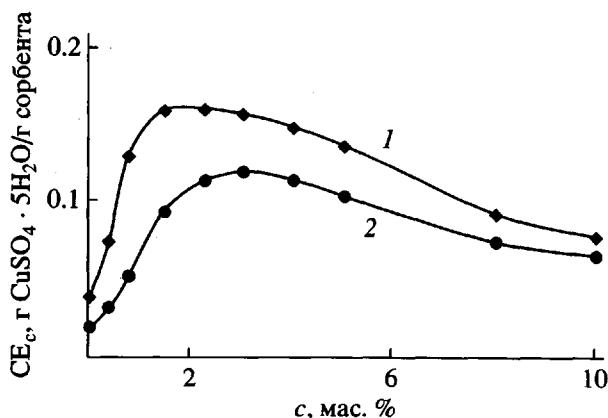


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости CE_c по отношению к $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от содержания c полимера 1 в сорбентах на основе Al_2O_3 (1) и SiO_2 (2).

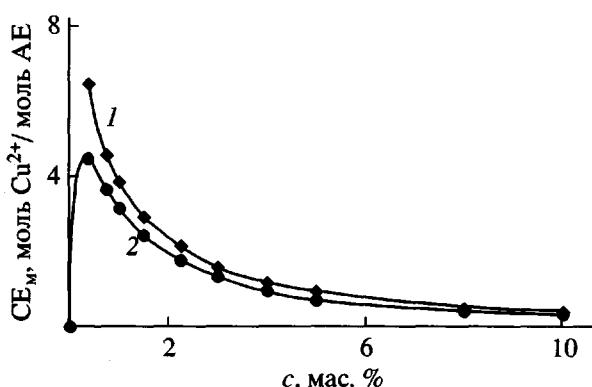


Рис. 2. Зависимость мольной сорбционной емкости CE_m по отношению к Cu^{2+} (1) и скорректированной мольной сорбционной емкости (2) от содержания c полимера 1 в сорбенте на основе Al_2O_3 .

Низкую сорбцию Cu^{2+} полианилином можно объяснить несколькими причинами. В частности, известно, что основность арилзамещенных ароматических аминов значительно ниже, чем незамещенных. *p*-Электроны атомов азота полианилина вовлечены в общую систему *p*– π -сопряжения. Кроме того, плотно упакованные жесткие цепи полианилиновых структур должны представлять значительные стерические затруднения для комплексообразования. И наконец, нерастворимость и ненабухаемость полианилина в водных растворах является препятствием для диффузии ионов металла в объем полимера.

Последнее может быть преодолено созданием гетерогенного сорбента на основе полианилина, в котором активный сорбционный слой распределен в виде очень тонкого покрытия на поверхно-

сти высокодисперсного носителя. В качестве дисперсных носителей были использованы оксиды алюминия и кремния, представляющие собой нейтральные гидрофильтрующие матрицы.

Полученный гетерогенный сорбент представляет собой композиционный материал, в котором частицы Al_2O_3 или SiO_2 полностью инкапсулированы в тонком (до 0.01 мкм), однородном, сплошном слое полимера 1. В зависимости от условий проведения реакции (концентрации реагентов и соотношения фаз носителя и реакционного раствора) содержание полимера 1 в сорбенте составляет от 0.04 до 20 мас. % (от массы носителя).

На рис. 1 представлены данные по сорбционной емкости (CE_c) по отношению к CuSO_4 гетерогенного сорбента на основе Al_2O_3 в зависимости от процентного содержания полимера 1 в сорбенте. Как видно, CE_c растет и достигает наибольших значений в области 1.5–3 мас. % полимера 1. Например, гетерогенный сорбент, содержащий 1.5 мас. % полимера 1 сорбирует из водного раствора 0.16 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 г сорбента, что в 2.5 раза больше, чем чистый полианилин. Сорбционная емкость Al_2O_3 еще ниже – около 0.03 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 г Al_2O_3 . Кроме того, его поверхность в ходе реакции пограничной полимеризации полностью закрывается полианилином. Все это позволяет считать носитель балластной матрицей.

При пересчете CE_c на чистый полимер 1 в сорбенте, содержащем 1.5 мас. % полимера 1, CE_c равна 10 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 г полимера 1, что в 170 раз больше, чем для полианилина, синтезированного по стандартной методике. Полученные значения CE_c являются необычно высокими вообще для какого бы то ни было комплексообразующего полимера. Пересчет величин CE_c в CE_m – мольное отношение сорбированной CuSO_4 на АЕ полимера 1 для того же сорбента с содержанием полимера 1 1.5 мас. % дает аномально высокое значение CE_m – 3 моля Cu^{2+} на моль АЕ полимера 1. Нами показано, что значения мольной CE_m возрастают с уменьшением процентного содержания полимера 1 в сорбенте. На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость CE_m , выраженная в молях Cu^{2+} , приходящихся на моль АЕ, от содержания полианилина в гетерогенном сорбенте. Эта зависимость имеет экспоненциальный характер. Значения CE_m возрастают от 0.02 моль Cu^{2+} /моль АЕ для чистого полианилина, полученного полимеризацией в объеме реакционного раствора, до 0.4 для сорбента, содержащего 9 мас. % полимера 1 и до 6.0 для сорбента, содержащего 0.4 мас. % полимера 1.

Какова же максимальная величина SE_m для полимера 1 в гетерогенном сорбенте? Как показано на рис. 1, значения SE_c резко падают при уменьшении содержания полимера 1 менее 0.4 мас. % и становятся соизмеримыми со значениями SE балластной матрицы. В этом случае покрытие полимера 1 начинает терять сплошность. При низких значениях сорбции большую роль играет поверхность носителя, что необходимо учитывать.

На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость скорректированной SE_c с учетом сорбции Cu^{2+} матрицей Al_2O_3 . В этом случае зависимость имеет экстремальный характер с максимальным показателем SE_m , равным 4.5 моль Cu^{2+} на 1 моль АЕ полимера 1.

Описанная выше зависимость SE_m от процентного содержания полианилинового слоя в гетерогенном сорбенте прежде всего связана с величиной удельной поверхности и количеством полимера, играющего роль комплексообразующего агента.

С уменьшением содержания полимера 1 в гетерогенном сорбенте его удельная поверхность возрастает, что повышает значения SE в пересчете на чистый полианилин. Увеличение SE в целом гетерогенного сорбента с уменьшением процентного содержания полимера 1 связано с улучшением качества полианилинового слоя, являющегося продуктом реакции пограничной полимеризации анилина, которая требует соблюдения ряда условий [7], главными из которых являются концентрации реагентов и отношение дисперсной фазы носителя к реакционному объему.

С повышением концентрации реагентов и уменьшением содержания носителя, позволяющим увеличить долю полианилина в сорбенте, наряду с реакцией пограничной полимеризации анилина на поверхности носителя, все большую роль начинают играть процессы в объеме реакционного раствора, а именно, обычная окислительная полимеризация и адсорбционная полимеризация, приводящие к экранированию поверхности сорбционно активного полимера 1 осажденным из раствора полимером. Полианилин, образующийся в ходе как окислительной, так и адсорбционной полимеризации обладает низкими сорбционными свойствами.

Оптимальным, с точки зрения условий проведения реакции пограничной полимеризации анилина, является 1.5–3 мас. % содержание полимера 1 в сорбенте, что совпадает с наиболее высокой SE_c .

В качестве иллюстрации незначительного влияния природы носителя на сорбционные свой-

Таблица 1. Зависимость коэффициентов распределения ионов $Cu^{2+} \lambda$ от содержания полимера 1 в сорбенте на основе Al_2O_3 и от концентрации Cu^{2+} в исходном растворе

Содержание полимера 1 в сорбенте, мас. %	λ_c	$\lambda_{\text{полимера } 1}$	[Cu^{2+}], моль/л
0	0.46	—	0.15
0.4	8.6	2150	0.04
0.4	4.04	1009	0.08
0.7	5.6	808	0.04
0.7	5.0	719	0.08
1.5	6.2	413	0.11
3.3	3.6	108	0.15
100	1.5	1.5	0.15

ства полимера 1 на рис. 1 приведена зависимость SE_c гетерогенного сорбента на основе SiO_2 от содержания полимера 1. Несмотря на незначительное общее снижение SE_c , кривая сорбции материала на основе SiO_2 подобна зависимости для сорбента на основе Al_2O_3 . Наибольшая SE_c также наблюдается в области содержания полимера 1 в гетерогенном сорбенте 1.5–3 мас. %. Некоторое снижение величины SE_c полианилина на SiO_2 по сравнению с Al_2O_3 можно объяснить меньшей удельной поверхностью этого сорбента.

Поскольку носитель является балластной матрицей и не принимает непосредственного участия в сорбции, для повышения эффективности гетерогенного сорбента требуется, чтобы он обладал высокой удельной поверхностью, обеспечивающей доступ сорбируемому веществу, и малой плотностью.

Другой важной характеристикой сорбента, отражающей эффективность сорбции ионов металлов из раствора, является величина коэффициента распределения λ , которая определяется как отношение равновесных концентраций ионов металла в фазе сорбента и фазе раствора.

Проведенные исследования показали, что λ гетерогенного сорбента на основе Al_2O_3 зависит как от содержания полимера 1 в сорбенте, так и от концентрации сорбируемого металла в растворе.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов распределения λ Cu^{2+} для гетерогенного

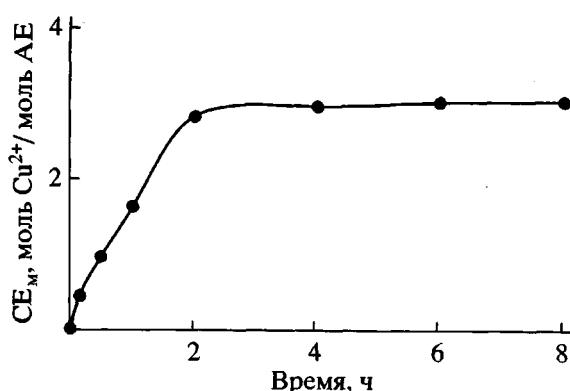


Рис. 3. Зависимость мольной сорбционной емкости CE_m по отношению к Cu^{2+} от продолжительности сорбции для сорбента на основе Al_2O_3 с 1.5 мас. % содержанием полимера 1.5 мас. %.

сорбента с различным содержанием полимера 1. Из анализа полученных данных видно, что максимальные значения λ наблюдаются при содержании полимера 1 0.4–1.5 мас. %. Однако сорбент неоднороден по своему составу. Практически вся масса металла сосредоточена в фазе полимера 1. И поэтому более корректно рассчитывать λ для чистого полимера 1. Из представленных в табл. 1 данных видно, насколько $\lambda_{\text{полимер } 1}$ превышают значения λ_c . Значение $\lambda_{\text{полимер } 1}$ для сорбента, содержащего 0.4 мас. % полимера 1 превышает 2×10^3 .

Для гетерогенных сорбентов на основе полимера 1 коэффициенты распределения существенно зависят от концентрации ионов металла в растворе. Последнее иллюстрирует пример для двух образцов с содержанием полимера 1 в сорбенте на основе Al_2O_3 0.4 и 0.7 мас. %, для которых были проведены исследования сорбционной емкости и коэффициентов распределения при двух разных исходных концентрациях $CuSO_4$ в растворе (0.4 и 0.8 моль/л).

В обоих случаях при снижении концентрации соли λ возрастает, т.е. эффективность сорбции растет с разбавлением растворов, что известно для слабоосновных азотсодержащих комплексо-

образующих полимеров [11]. При этом ее повышение наиболее существенно для образцов с низким содержанием полианилина в сорбенте.

Большое значение с точки зрения возможного практического использования сорбентов имеют кинетические характеристики сорбции, показывающие насколько быстро достигается максимальная равновесная СЕ.

На рис. 3 представлена зависимость мольной сорбционной емкости от времени. Видно, что равновесная CE_m достигается практически уже через 2 ч, на что для большинства других сорбентов требуется гораздо больше времени. Высокие кинетические показатели сорбции являются преимуществом гетерогенных сорбентов, поскольку в этом случае отсутствует стадия диффузии иона металла в объем частиц сорбента. Сорбция происходит на поверхности и значение имеет диффузия металла в гидродинамической пленке у поверхности сорбента; для этого требуется поддерживать высокие скорости перемешивания в системе.

Важная проблема сорбции – возможность выделения металла из фазы сорбента и регенерации последнего.

Для оценки легкости удаления металла обычной процедурой протонирования полианилина для перевода его лигандных групп в координационно неактивную форму изучали десорбцию в образцах гетерогенного сорбента на основе SiO_2 с исходным содержанием полимера 1 1.5 и 3 мас. %.

В табл. 2 представлены данные по содержанию полимера 1 и сорбированной $CuSO_4$ после процессов сорбции–десорбции. Десорбцию проводили обработкой гетерогенного сорбента 1 М раствором HCl . Регенерацию сорбента осуществляли путем обработки раствором NH_4OH для его перевода в активную непротонированную форму. Как видно, в обоих образцах после десорбции металл полностью отсутствует. Таким образом, несмотря на высокие показатели сорбции, металл из гетерогенного сорбента на основе полимера 1 может быть

Таблица 2. Зависимость содержания полимера 1 в сорбенте на основе SiO_2 и сорбированной $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в процессе сорбции–десорбции–регенерации сорбента

Содержание полимера 1 в исходном образце, мас. %	Содержание* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/г сорбента	Содержание полимера 1 после десорбции, мас. %	Содержание* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ после десорбции, г/г сорбента
2.98	0.12	2.84	0
1.54	0.1	1.55	0

* По данным атомно-адсорбционного анализа.

легко выделен обычным для большинства комплексонов методом. Важно отметить, что после процедур сорбции–десорбции–регенерации сорбента содержание в нем полимера 1 и его состав остались неизменными. Это позволяет заключить, что гетерогенные сорбенты на основе полимера 1 являются сорбентами многократного использования. Полианилин достаточно прочно связывается с поверхностью носителя в результате пограничной полимеризации и не удаляется в ходе процессов сорбции–десорбции.

Таким образом, использование реакции пограничной окислительной полимеризации анилина на поверхности различных дисперсных носителей позволяет непосредственно в ходе синтеза получать высокоэффективные гетерогенные сорбенты, обладающие высокими сорбционными характеристиками. При этом их сорбционная емкость и коэффициент распределения по Cu^{2+} в значительной степени зависят от процентного содержания полимера в сорбенте, что связано с особенностями протекания реакции пограничной полимеризации.

В области содержания полимера 1 1.5–3 мас. % в сорбенте мольная сорбционная емкость имеет аномально высокие показатели, значительно превышающие эквимольное отношение Cu^{2+}/AE полимера 1.

Высокие кинетические характеристики сорбции и возможность многократного проведения процессов сорбции–десорбции–регенерации сорбента позво-

воляют рассчитывать на потенциальное практическое использование гетерогенных сорбентов на основе полианилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monkman A.P., Adams P.N., Langlin P.J., Holland E.R. // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1-3. P. 183.
 2. Karyakin A.A., Lukachova L.V., Karyakina E.E., Orlov A.V., Karpachova G.P., Wang. J. // Anal. Commun. 1999. V. 36. № 4. P.153.
 3. Karyakin A.A., Vuki M., Lukachova L.V., Karyakina E.E., Orlov A.V., Barker P.S., Karpachova G.P., Wang. J. // Anal. Chem. 1999. T. 71. № 13. P. 2534.
 4. Barker P.S., Monkman A.P., Petty M.C., Pride R. // Synth. Met. 1997. V. 85. № 1-3. P. 1365.
 5. Nagaoka T., Chen Z.D., Nakao H. // Bunseki Kagaku. 1999. V. 48. № 3. P. 329.
 6. Domancky K., Baldwin D.L., Girate J.W., Hall T.B., Li J., Josowicz M. J., Janata J. // Anal. Chem. 1998. V. 70. № 3. P. 473.
 7. Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
 8. Орлов А.В., Соколов А.Е., Карпачева Г.П., Разуваева В.С., Юрченко О.Ю., Киселева С.Г. Пат. 2141377 Россия // Б.И. 1999. № 32.
 9. Калякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
 10. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978.
 11. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980.

Heterogeneous Sorbent Based on Poly(aniline)

A. V. Orlov, O. Yu. Yurchenko, S. G. Kiseleva, V. S. Razuvaeva, and G. P. Karpacheva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—A highly efficient heterogeneous complexing sorbent was prepared by the border-line polymerization of aniline on the surface of disperse Al_2O_3 and SiO_2 . It was shown that the sorption capacity of this sorbent is significantly affected by the content of poly(aniline) in it and may achieve abnormally high values. The produced sorbent exhibits excellent kinetic parameters in the sorption of Cu^{2+} ions and is able to undergo repeated reversible sorption–desorption processes.