

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ*



Т.Д. Батуева,
Институт технической химии
УрО РАН



М.Н. Горбунова,
Институт технической химии
УрО РАН



М.Г. Щербань,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет

Изучены сорбционные свойства сополимеров на основе замещенных малеимидов. Выявлена возможность извлечения ионов рения (VII) из водных растворов исследуемыми сополимерами. При совместном присутствии в растворе ионов Re (VII) и Mo (VI) в кислых и щелочных средах рений может быть отделен от молибдена исследуемыми ионитами.

Ключевые слова: сорбция, металанионы, полимеры, малеимиды, рений.

Малеимиды (МИ) благодаря доступности нашли широкое применение в качестве термореактивных связующих в изделиях конструкционного, электроизоляционного, приборотехнического назначения. Материалы на основе малеимидных связующих обладают радиационной стойкостью и высокой огнестойкостью, диэлектрические свойства их стабильны до температуры 200–250 °С [11, 16].

Большой интерес также представляют сополимеры N-винилпирролидона, которые широко используются в технике, ме-

дицине, производстве косметических средств, фармации и сельском хозяйстве. Это объясняется тем, что поливинилпирролидон хорошо растворяется в воде и многих органических растворителях, способен к комплексообразованию с широким рядом неорганических, органических и биологических объектов, обладает свойствами биосовместимости и иммуноинертности [9, 12].

Известно, что соединения, содержащие гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного дейст-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-96001-р_урал_a).

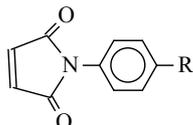
вия и используются в качестве лечебных препаратов и фунгицидов, поэтому присутствие в элементарном звене полимера гуанидиновой группы должно придавать ему высокую биоцидную активность [10, 15]. Также алкилгуанидины в последние годы привлекают внимание исследовате-

лей в качестве экстрагентов и сорбентов дицианоауратного иона из водных и щелочных растворов [18].

С этой точки зрения представляет интерес изучение сорбционных свойств сополимеров на основе N-замещенных малеимидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-замещенные малеимиды (МИ)



синтезировали по методике [13] с заменой эфира на ацетон в качестве растворителя. Для работы использовали фенилмалеимид (ФМИ) ($R = H$; $T_{пл} = 89^\circ C$); карбоксибензилмалеимид (КФМИ) ($R = COOH$; $T_{пл} = 240^\circ C$). 2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ) получали по методике [4]. N-Винилпирролидон (ВП) фирмы «Lancaster» сушили над КОН и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с $T_{кип} = 65^\circ C / 1,5 \text{ мм рт.ст.}$, $n_D^{20} = 1,5117$. Инициатор ДАК и растворители, применяемые в работе, после очистки общепринятыми методами [7] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию ФМИ и КФМИ проводили в ампулах в вакууме по методикам [5, 6]. Полимеризацию прекращали осаждением полимера. Очистку сополимеров проводили 3-кратным переосаждением из растворителя в осадитель, подобранных индивидуально для каждой системы (растворитель/осадитель): для сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с КФМИ – ДМСО/вода; винилпирролидон с ФМИ – хлороформ/этанол; винилпирролидон с КФМИ – ДМАА/метанол. Сополимеры сушили в вакууме при $40\text{--}50^\circ C$ до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа.

Для приготовления стандартного раствора рения (VII) соответствующую на-

веску $NaReO_4$ («чда») растворяли в дистиллированной воде и доводили объем до 100 мл в мерной колбе (1 мл раствора содержал 0,1 мг рения). Растворы с меньшим содержанием рения (VII) готовили последовательным разбавлением стандартного. Содержание Re (VII) в насыщенных растворах определяли титриметрически со $SnCl_2$ [1]. Концентрацию раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ устанавливали по известной методике [17]. Миллиграммовые концентрации Re (VII) определяли фотометрически, определяя остаточное содержание в роданидном комплексе рения [3]. Исходные растворы и Na_2MoO_4 готовили из препаратов марки «чда». Миллиграммовые концентрации ионов молибдена (VI) определяли фотометрически на КФК-3-01 [2].

Величину статической сорбционной емкости по металлу (E^M) определяли по разности концентраций металла в растворе до и после сорбции с погрешностью не более 5 %.

Расчет термодинамических характеристик адсорбционных равновесий: величины предельной адсорбции сополимера (Γ_∞ , мг/г) и константы адсорбционного равновесия (K) осуществляли путем линеаризации изотермы Ленгмюра [14]:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (1)$$

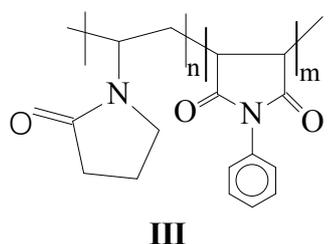
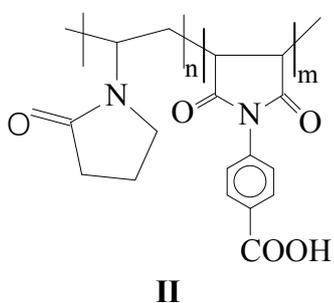
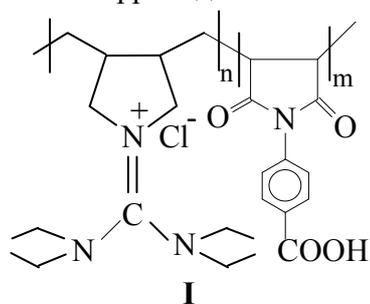
приводя ее к виду

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma} + \frac{C}{\Gamma_\infty}, \quad (2)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/г; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной сополимеризации в присутствии радикального инициатора ДАК получены сополимеры: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с КФМИ (I), N-винилпирролидона с КФМИ (II) и N-винилпирролидона с ФМИ (III).



Характеристики текстуры сополимеров (I), (II) и (III) были определены сорбцией азота при температуре 77 К после дегазации материала в вакууме при температуре 413 К в течение 3 часов. Полученные изотермы адсорбции и десорбции представлены на рис. 1.

Изотерма адсорбции азота, полученная на сополимере (III), симбатна изотерме адсорбции, полученной на (I). Данные изотермы принадлежат к изотермам III типа, описывающим процессы на поверхности с относительно слабой адсорбционной способностью.

Изотерма, полученная на сополимере (II), относится ко II классу, описывающему процессы адсорбции с образованием полимолекулярных слоев [8].

Для обработки данных использовались стандартные модели расчета, результаты приведены в табл. 1.

Таким образом, сополимеры (I) и (III) являются макропористыми (для подобных сорбентов выполняется обобщенная теория Ленгмюра, а поры играют роль транспортных каналов), тогда как сополимер (II) относится к переходно-пористым телам, на стенках пор которых при небольших относительных давлениях происхо-

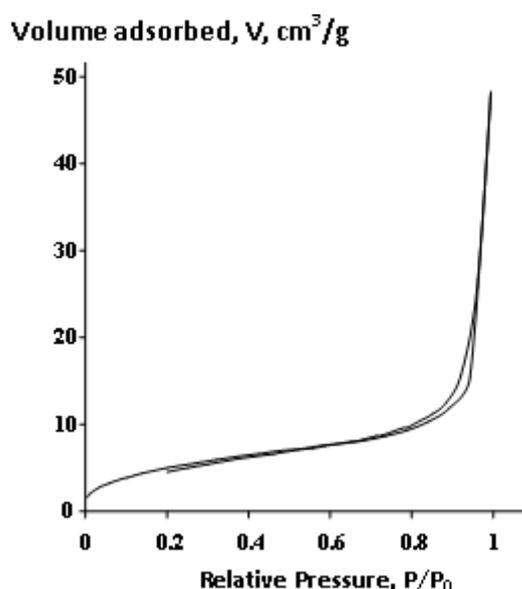
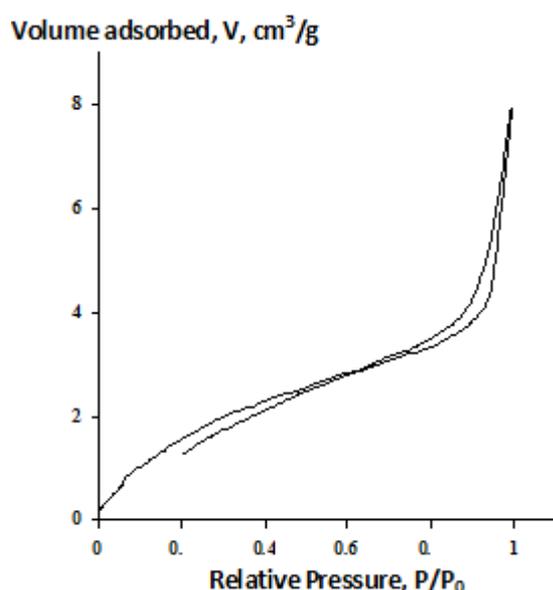


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на сополимерах II и III

Таблица 1

Структурные характеристики образцов по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Структурные характеристики образцов по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота		I	II	III
Удельная площадь поверхности, S, м ² /г	– по методу Ленгмюра	33,5	6,1	17,5
	– по методу БЭТ	36	7,0	18,1
	– по t-методу Хелси	51,6	11,5	23,2
	Совокупная адсорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	35	3,9	14,1
	Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	40,8	7,1	17,4
Удельный объем пор, V, см ³ /г	– адсорбционный (полный)	0,198	0,012	0,074
	– объем микропор	0,0083	0,003	0,0026
	Совокупный адсорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	0,192	0,01	0,07
	Совокупный десорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 1,7–300 нм	0,199	0,01	0,075
Размер пор, A	– средняя адсорбционная ширина (метод БЭТ)	220	70	165
	– средняя адсорбционная ширина (метод ВЈН)	219	103	200
	– средняя десорбционная ширина (метод ВЈН)	195	70	173

дит полимолекулярная адсорбция, заканчивающаяся капиллярной конденсацией при увеличении относительных давлений.

Электронно-микроскопические исследова-

ния поверхностей сополимеров показали, что все они имеют губчатую микроструктуру, наиболее однородным из них является сополимер (II) (рис. 2).

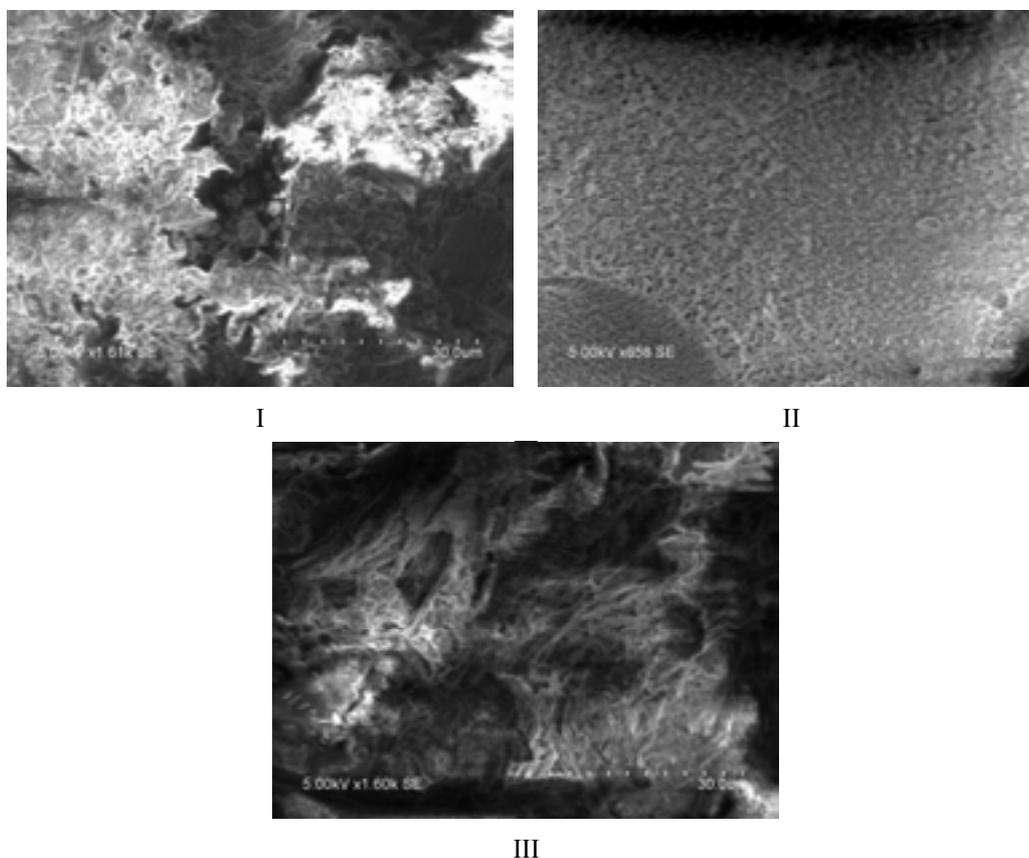


Рис. 2. Микроструктура сополимеров (I)–(III)

Исследована сорбционная способность сополимеров по отношению к ионам рения (VII).

Структура пористого тела в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен, главным образом, диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия.

Изучение кинетики сорбционного процесса показало, что максимальная степень заполнения поверхности сорбентов (I–III) достигается в течение 20 минут (табл. 2). Затем начинается десорбционный процесс, величина E^M понижается, ионы рения переходят обратно в раствор. Рост температуры активизирует десорбционный процесс.

Эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от pH раствора. Реакция среды сказывается как на химической форме находящегося в растворе металла, так и на сорбционной способности сорбента. В разбавленных растворах кислот и щелочей Re (VII) присутствует в виде слабо гидратированного перренат-иона ReO_4^- [1]. Характер влияния величины pH на степень сорбции рения представлен на рис. 3.

Полученные данные позволяют говорить о возможности извлечения рения (VII) сорбентами (I–III) с высокой эффективностью из растворов при концентрации хлороводородной кислоты выше 2 моль/л и концентрации аммиака более 5 моль/л. Дальнейшее изучение сорбционной способности сополимеров проводили в ОН-форме.

Таблица 2

Влияние температуры (pH нейтральная) и времени на кинетику адсорбции ионов рения (VII) на сорбентах (II) и (III)

Сополимеры	pH	Время, мин / E^M , ммоль/г	Температура, °C / E^M , ммоль/г
(II)	1,22	5 / 1,72	–
	6,47	20 / 1,76	22 / 1,76; 50 / 1,50; 80 / 1,2
	10,22	60 / 1,75	–
(III)	1,1	5 / 2,05	–
	7,5	20 / 2,10	22,10; 50 / 1,10; 80 / 1,00
	10,1	60 / 1,85	–

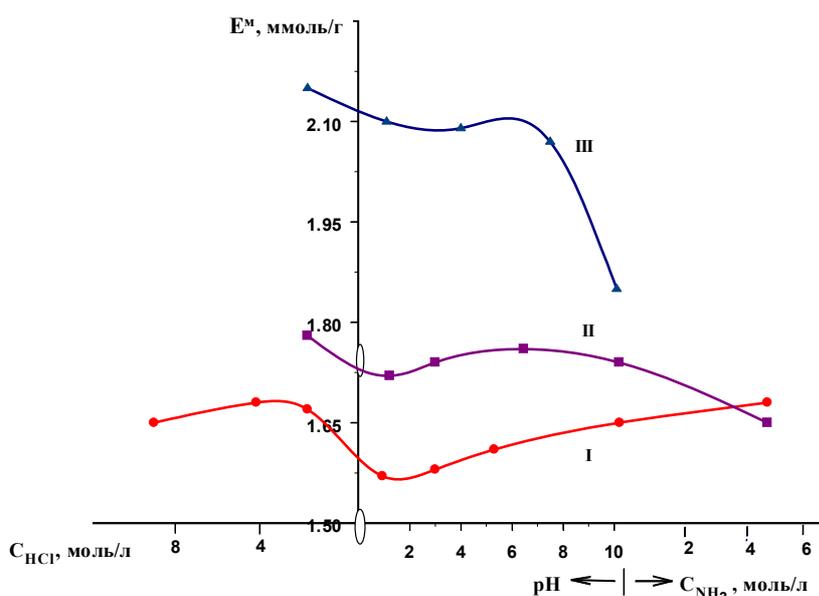


Рис. 3. Влияние pH на сорбционную емкость рения (VII) сополимерами (I–III). $C_{Re(VII)}^0 = 297,92$ мг/л, $m_{ПС} = 5,8$ мг, $V_{в.ф.} = 25$ мл, $\tau = 20$ мин

Была изучена зависимость адсорбции ионов рения на сополимере (I) от их концентрации в слабокислой среде. Как прогнозировалось нами выше, процесс адсорбции рения (VII) для данного сорбента описывался изотермой Ленгмюра, линейризуемой в координатах $C_{\text{Re(VII)}}/E^M - C_{\text{Re(VII)}}$ (рис. 4, а, б).

Рассчитаны также значения предельной сорбционной емкости (E_∞) сополимера (I), которая составила 0,71 моль Re (VII)/г сорбента, и константы адсорбционного равновесия K , равной 7,8 л/моль. Изменение стандартной энергии Гиббса процесса адсорбции, рассчитанное по уравнению $\Delta G^0 = -RT \ln K$, (3) составило -22,2 кДж/моль.

Исследована сорбционная способность сополимеров (II) и (III) по отноше-

нию к ионам молибдена (VI) (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что молибден (VI) сорбируется на 38–43 % в диапазоне pH 2–3,5 ($E^M = 0,29 \pm 0,35$ ммоль/г) – для сополимера (III), и на 36–43 % в диапазоне pH 2–4 ($E^M = 0,28 \pm 0,33$ ммоль/г) – для сополимера (II). При этом сорбция молибдена (VI), наоборот, мала. При $C_{\text{HCl}} > 0,5$ моль/л молибден (VI) не определяется. При увеличении исходной концентрации молибдена в 10 раз сорбционная емкость сополимеров (II) и (III) по отношению к ионам молибдена (VI) возрастает (табл. 3). При этом характер кривой сорбции не меняется. Если сравнивать с сорбцией рения (VII), то видно, что у всех трех сополимеров сорбционная емкость $E^M > 1,5$ ммоль/г.

Следовательно, можно предположить, что при совместном присутствии в рас-

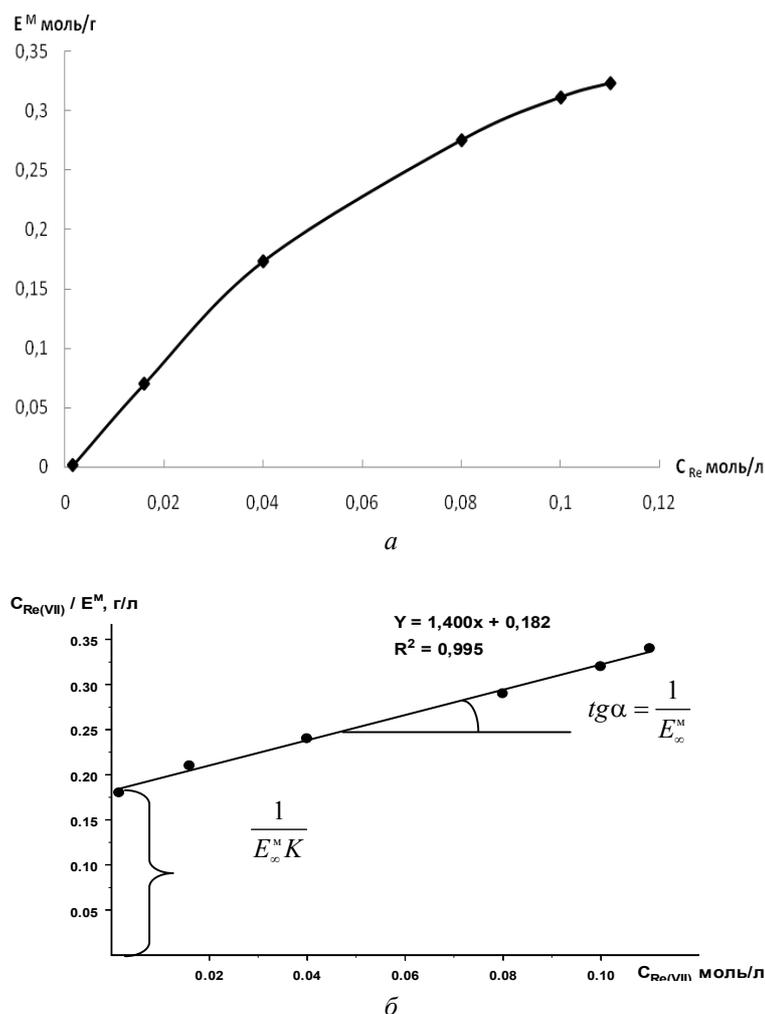


Рис. 4. Изотерма сорбции рения (VII) сорбентом (I) (а) и ее линейризация (б): $t_1 = 5,8$ мг, $pH = 5,3$, $V_{\text{в.ф.}} = 25$ мл, $\tau = 20$ мин

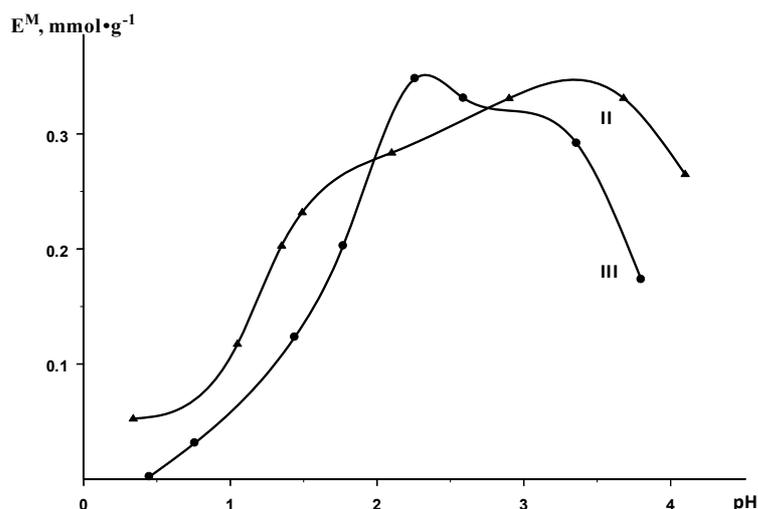


Рис. 5. Зависимость адсорбционной емкости Мо (VI) от pH для сополимеров II и III; $\tau=30$ мин

Таблица 3

Степень извлечения и сорбционная емкость сополимеров
 $m_{СП} = 6$ мг, $C_{Mo(исх.)} = 182$ мг/л, $V = 25$ мл, $\tau = 30$ мин

Сорбент	pH	R, %	E^M , ммоль/г
Сополимер (II)	2,51	12,7	0,9611
	3,75	5,5	0,4136
	6,77	—	—
	9,97	—	—
	$C_{HCl}=2,4$ M	—	—
Сополимер (III)	2,86	11,2	0,9078
	3,65	16,0	1,2610
	6,83	—	—
	10,07	—	—
	$C_{HCl}=2,4$ M	—	—

творе Re (VII) и Mo (VI) в кислых и аммиачных средах рений может быть отделен от молибдена исследуемыми сорбентами при $pH > 4,5$ или при концентрациях соляной кислоты от 0,1 моль/л и выше.

Таким образом, подобраны наиболее оптимальные условия извлечения рения (VII) с помощью сополимеров 2,2-диал-

лил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-(n-карбоксифенил)малеимидом, N-винилпирролидона с N-(n-карбоксифенил)малеимидом и N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом. Присутствие в растворе молибдена (VI) не препятствует извлечению рения (VII) данными сополимерами при $pH > 4,5$.

Библиографический список

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 320 с.
2. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 304 с.
3. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1966. – С. 252–253.
4. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соединения. Б. – 2007. – Т. 49. – № 7. – С. 1293.
5. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // ВМС. – 2010. – Т. 52. – № 8. – С. 1515–1522.
6. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Семенова О.А., Толстиков А.Г. Синтез сополимеров N-винилпирролидона с N-замещенными малеимидами // ВМС. Б. – 2004. – Т. 46. – № 7. – С. 1235–1238.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
8. Капиллярная химия / под ред. К. Тамару. – М.: Мир, 1983. – 272 с.

9. *Кири Ю.Э.* Поли- N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
10. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. – Харьков: Торсинг, 1997. – Т. 1. – 544 с.; Т. 2. – 591 с.
11. *Михайлин Ю.А., Мийченко И.П.* // Пластические массы. – 1992. – № 5. – С. 56.
12. *Сидельковская Ф.П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
13. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. – М.: Мир, 1971. – Т. 4. – С. 49.
14. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
15. Химическая энциклопедия / под ред. *И.Л. Кнунянца*. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 617.
16. *Чеботаревский А.Э., Ерченков В.В., Габутдинов М.С., Краснов В.А., Лосото А.П., Блинов Г.В., Новиков В.С., Смоляков А.В., Котов Ю.И., Морозов В.М.* А.с. 747864 СССР // Б.И. – 1980. – № 26. – С. 101.
17. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
18. Pat. 5198021 USA. Cl C 22B 11/00. Process for the recovery of gold; Пат. 1831508 СССР. МКИ С 22 В 3/26. Способ извлечения благородных металлов из щелочных цианидных растворов.

INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF NEW POLYMER SORBENTS BASED ON N-SUBSTITUTED MALEIMIDES

T.D. Batueva, M.N. Gorbunova, M.G. Scherban'

Sorption properties of copolymers based on substituted maleimides have been investigated. A possibility to extract rhenium (VII) ions from aqueous solutions by means of copolymers under investigation has been revealed. In combined presence of Re (VII) and Mo (VI) ions in acidic and alkaline mediums as solutions, rhenium can be separated from molybdenum by ionites under investigation.

Keywords: sorption, metal anions, polymers, maleimides rhenium.

Сведения об авторах

Батуева Татьяна Дмитриевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: tdbatueva@mail.ru

Горбунова Марина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: mngorb@newmail.ru

Щербань Марина Григорьевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: ma-sher2008@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 21.06.2013 г.