

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 543.723:546.92:678.84

КОМПОЗИТ ПОЛИ[N,N'-БИС(3-СИЛСЕСКВИОКСАНИЛПРОПИЛ)ТИОКАРБАМИД]/ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ(IV)

© 2019 г. О. В. Лебедева¹, *, Е. И. Сипкина¹, С. С. Бочкарева¹, Ю. Н. Пожидаев¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия 664074, Иркутск, ул. Лермонтова 83

*e-mail: lebedeva@istu.edu

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

После доработки 27.02.2018 г.

Принята к публикации 21.03.2018 г.

Новый композитный адсорбент получен гидролитической поликонденсацией N,N'-бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамида в присутствии поли-2-метил-5-винилпиридина. Сорбционная активность композита изучена по отношению к ионам платины(IV) в солянокислых растворах. Максимальная эффективность извлечения Pt(IV), наибольшие значения сорбционной емкости (218 мг г⁻¹) и коэффициента межфазного распределения (7090 см³ г⁻¹) для исследуемого адсорбента в 1 М растворе HCl обнаруживаются при температуре 338 К. Для описания природы адсорбции использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радущкевича.

DOI: 10.1134/S0044185619010133

ВВЕДЕНИЕ

Для извлечения металлов платиновой группы из кислых растворов предложены сорбционные материалы с пирозольными, пиридиновыми, тиоамидными, тиокарбамидными, тиосемикарбазидными и другими функциональными группами, в том числе, одновременно содержащими в своем составе сульфидную серу и алифатический азот [1–7]. Полимерные адсорбенты с комплексообразующими N,S-функциональными группами заслуживают особого внимания за счет сочетания двух типов донорных атомов, что обеспечивает высокую прочность координационных соединений платиновых металлов в поверхностном слое адсорбента [8].

Существенное влияние на технические характеристики сорбционных материалов оказывает структура полимерных адсорбентов. Одним из методов, который позволяет легко варьировать природу функциональных групп и строение поверхностного слоя сорбционных материалов является золь-гель синтез [5, 6]. Гибридные полимер-полимерные материалы, полученные золь-гель методом, сочетают отличительные свойства различных групп высокомолекулярных соединений и являются объектами новейших технологий. В этом ряду особое место занимают системы на основе кремнийорганических полимеров силсесквиоксановой структуры. Такие полимеры отличаются повышенной механической прочно-

стью и термической стабильностью, являются усиливающими наполнителями для пластиков и резин, “связующими” полимерными компонентами, улучшающими термохимические, реологические, электрические и оптические свойства материалов.

Сорбционные гибридные материалы, содержащие в составе химически активных групп атомы азота и серы, проявляют высокую сорбционную активность по отношению к широкому ряду неорганических соединений, включая ионы благородных металлов [9, 10].

В данной работе описан метод получения сорбента на основе композита поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамид]/поли-2-метил-5-винилпиридин и поли-2-метил-5-винилпиридина. Изучены механизм и кинетика адсорбции ионов платины(IV) из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) получен радикальной полимеризацией соответствующего мономера согласно работе [11]. N,N'-Бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамид (БТМ) получен конденсацией 3-триэтоксисилпропиламина и тиокарбамида в присутствии сульфата аммония согласно [12].

Синтез композита ПСБТ-ПМВП. Навеску 0.6 г полимера ПМВП растворяли в 10 мл этило-

вого спирта. К полученному раствору приливали 2.54 г БТМ и 4.05 мл 0.1 м раствора КОН. В процессе контакта указанных реагентов в течение 1 ч при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке наблюдается помутнение смеси, желирование раствора и образование нерастворимого осадка. Полученный осадок многократно промывали водой и этиловым спиртом, высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Выход композита составил 83%.

Элементный анализ сорбционного материала, проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan". ИК спектр получен на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках КВг и вазелиновом масле, а также на спектрометре "Bruker IFS-25". Исследование структуры поверхности синтезированного сорбента проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Philips-525-M". Кривые термогравиметрического анализа образца снимали на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия). Скорость нагрева на

воздухе 5 град мин⁻¹, максимальная температура 700°C, чувствительность ДТА – 1/5–10.

Исследование адсорбции Pt(IV) статическим методом осуществляли из модельного раствора, содержащего 20–160 мг/л извлекаемого металла. Стандартный раствор готовили из соли H₂PtCl₆ · 6H₂O марки х. ч. в дистиллированной воде. Определение содержания ионов металла в растворе осуществляли фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс гидролитической поликонденсации N,N'-бис(3-триэтоксисиллилпропил)тиокарбамида в присутствии ПМВП приводит к образованию двухкомпонентной полимерной системы (ПСБТ–ПМВП), состоящей из сшитого кремниевого полимера – поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамида] (ПСБТ), в структуру которого прочно интеркалированы макромолекулы ПМВП (схема 1):

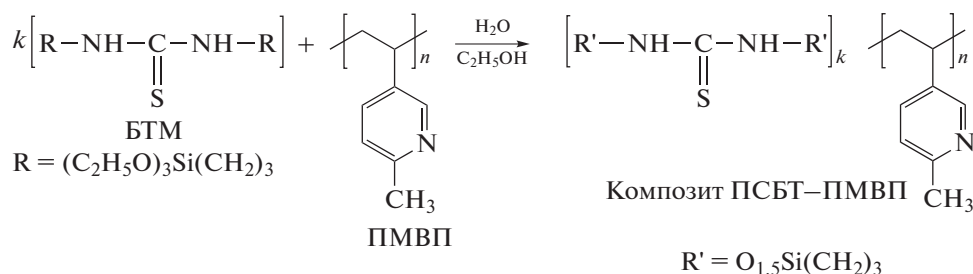


Схема 1.

Процесс гидролитической поликонденсации БТМ в щелочной среде протекает с очень высокой скоростью, что, в присутствии ПМВП, может привести к образованию механической смеси не связанных между собой компонентов. К торможению реакций гидролиза и конденсации кремнийорганического мономера БТМ приводит осуществление золь-гель синтеза в среде 98%-ого этанола. Результатом этого является формирование композита с равномерным распределением компонентов в объеме материала.

Полученный с высоким выходом сорбционный материал представляет собой термически стабильное твердое вещество (температура разложения достигает 320°C), нерастворимое в воде, неорганических кислотах и органических растворителях.

Состав и строение полученного сорбента подтвержден данными ИК спектроскопии и элементного анализа. По данным элементного анализа (содержание, %: С – 39.40; Н – 6.04; Si – 14.85; N – 9.92; S – 8.54) соотношение полимеров ПСБТ : ПМВП в композите составляет 70 : 30.

В ИК спектрах композита (рис. 1) проявляются полосы поглощения, см⁻¹: 1031–1112 (ν_{Si-O-Si}), 1300, 1345 (ν_{C=S}), 1556 (δ_{NH}), 1639 (ν_{C=N}), подтверждающие присутствие в его составе силсесквиоксанового, тиокарбамидного и пиридинового фрагментов.

Высокая термостойкость синтезированного сорбционного материала связана с присутствием в его составе кремнийорганического полимера, имеющего трехмерную структуру. По данным термогравиметрического анализа (рис. 2), кривая ТГА синтезированного сорбента носит ступенчатый характер: на первом этапе происходит деградация алифатических фрагментов цепи, на втором этапе – ароматических фрагментов. Температура начала разложения сорбционного материала при 10% потери массы от первоначальной составляет 320°C. Существенная потеря массы (более 50%) при температуре выше 400°C отвечает полному выгоранию органической части.

Методом сканирующей электронной микроскопии определена структура сорбента, которая

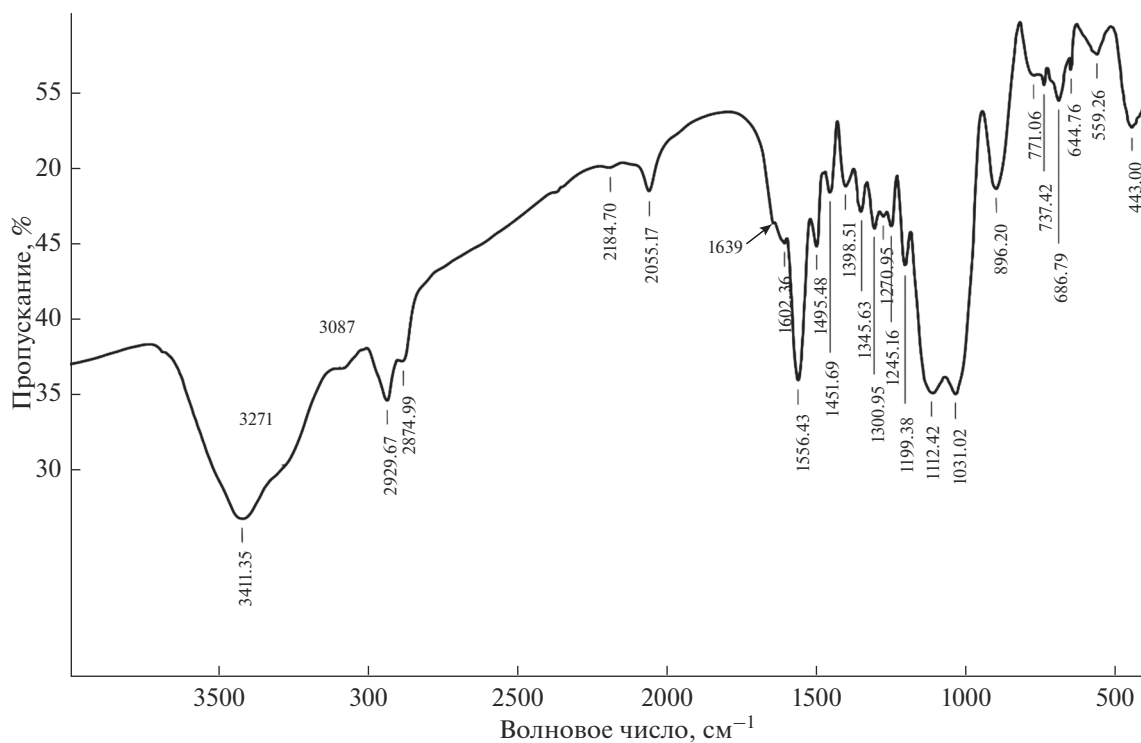


Рис. 1. ИК-спектр композита ПСБТ–ПМВП.

представляет собой агрегированные глобулы размером 0.3–0.6 мкм правильной формы (рис. 3).

Исследование сорбционной активности сорбента проводили в статическом режиме по отношению к ионам Pt(IV) в растворе соляной кислоты. Детальное изучение свойств рассматриваемого сорбционного материала при извлечении Pt(IV) включало определение времени установления сорбционного равновесия, температуры и построение изотерм сорбции, на основании кото-

рых произведен расчет сорбционной емкости и значений межфазных коэффициентов распределения.

Адсорбционная активность синтезированных материалов является результатом физической сорбции (298 К) за счет развитой поверхности кремниевого носителя и при 318–338 К хемосорбции за счет образования ионно-координирован-

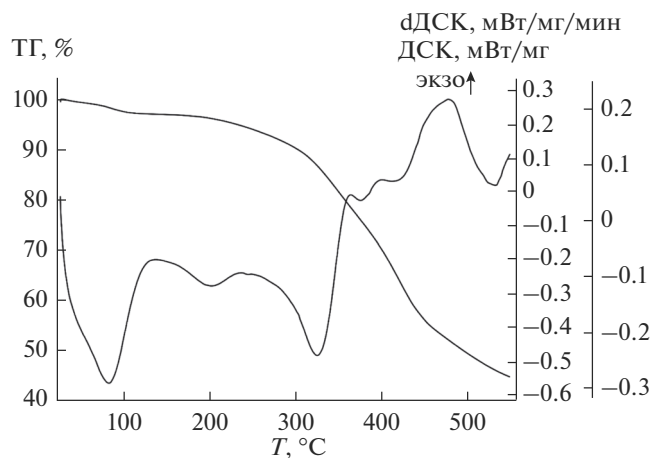


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа композита ПСБТ–ПМВП.

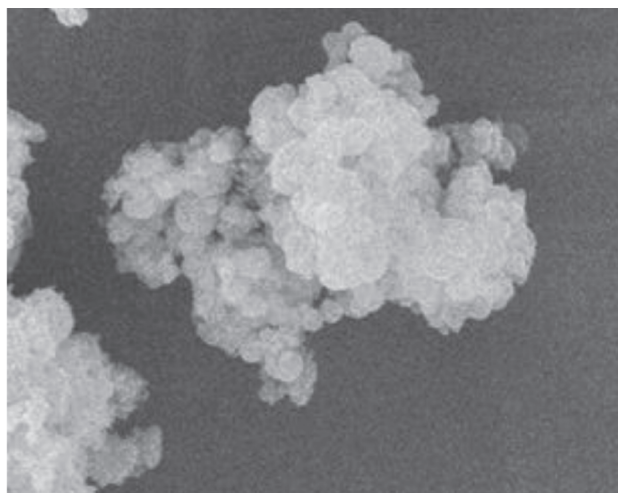


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сорбента ПСБТ–ПМВП.

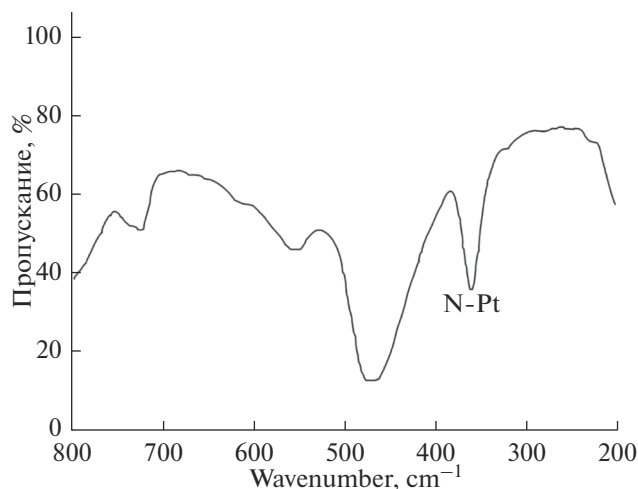


Рис. 4. Фрагмент ИК спектра композита ПСБТ–ПМВП, насыщенного платиной.

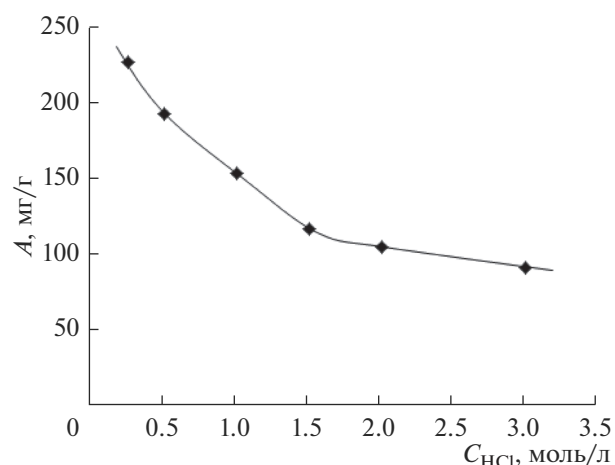


Рис. 5. Влияние концентрации HCl на извлечение Pt(IV) (298 К).

ных комплексов Pt(IV) с функциональными группами сорбентов (схема 2):

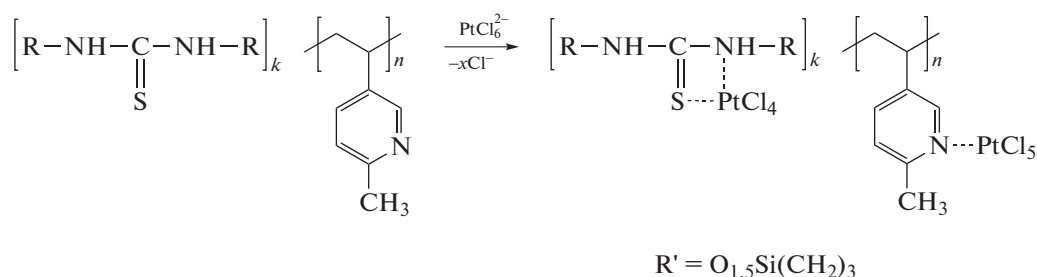


Схема 2.

В ИК спектре сорбента ПСБТ–ПМВП, насыщенного Pt(IV), наблюдается заметное понижение интенсивности полосы деформационных колебаний N–H (1556 cm^{-1}), на координацию ионов платины(IV) с пиридиновым атомом азота однозначно указывает появление интенсивной полосы в области $350\text{--}360 \text{ cm}^{-1}$, отсутствующей в ИК спектре исходного композита.

Повышение концентрации соляной кислоты в интервале $0.25\text{--}3.0 \text{ моль/л}$ (рис. 5) приводит к понижению сорбционной активности сорбционного материала счет повышения устойчивости ацидокомплексов Pt(IV) в растворе.

При выбранном значении кислотности среды полное сорбционное равновесие в системе достигается после 3 ч контакта сорбентов с раствором ацидокомплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Важным фактором, определяющим сорбционное равновесие, является температура. Полученные изотермы сорбции ионов Pt(IV) при температурах 298, 318 и 338 К, свидетельствуют о сорбционной способности композитного сорбента (рис. 6). Максимальную эффективность извлече-

ния Pt(IV) в 1 моль л^{-1} растворе HCl, наибольшие значения сорбционной емкости (218 мг/г) и коэф-

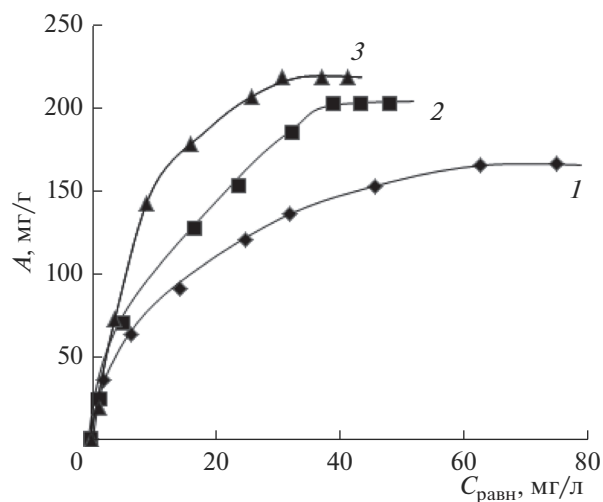


Рис. 6. Изотермы адсорбции при 298 (1), 318 (2) и 338 (3) К.

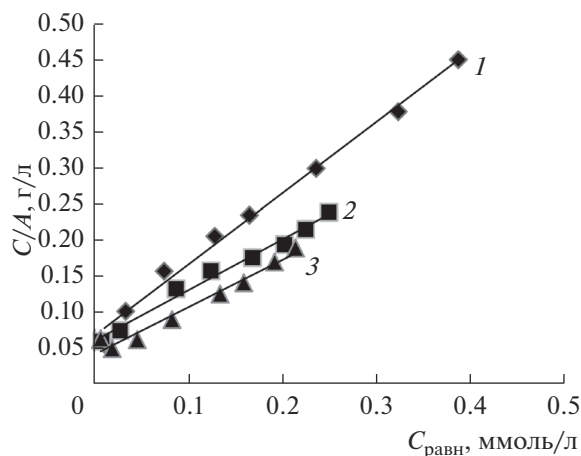


Рис. 7. Изотермы адсорбции Лэнгмюра при 298 (1), 318 (2) и 338 К (3).

фициента межфазного распределения ($7090 \text{ см}^3/\text{г}$), обнаруживаются при температуре 338 К (рис. 6).

Изотермы адсорбции ионов платины(IV) принадлежат к изотермам мономолекулярной адсорбции. В рамках линейаризованных моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха (рис. 7, 8) при температурах 298, 318 и 338 К экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии, что свидетельствует об адекватности данных моделей для описания процесса адсорбции платины исследуемого композитом. Результаты расчета параметров уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха [13, 14] приведены в табл. 1.

Для того чтобы определить значение средней свободной энергии адсорбции (E), которая указывает на природу адсорбционного процесса, использовали модель Дубинина–Радушкевича [15]. Линейаризованные изотермы Дубинина–Радушкевича для исследуемой системы приведены на рис. 9.

Если адсорбция носит физический характер, то значение энергии активации должно составлять менее 8 кДж/моль . Рассчитанные значения средней свободной энергии адсорбции (табл. 1) при температуре 298, 318, 338 К составляют 2.2, 2.5 и 2.09 кДж/моль , что указывает на преимущественное протекание в исследуемых системах физической адсорбции. Однако отсутствие линейности изотерм при температурах 318 и 338 К (рис. 9), а также изменения свободной энергии Гиббса, может свидетельствовать о протекании, наряду с физической адсорбцией, параллельных хемосорбционных взаимодействий с участием различных ионных форм платины.

Параметры адсорбционных моделей, применяемые для исследуемой системы приведены в табл. 1. Коэффициент детерминации (R^2) наибо-

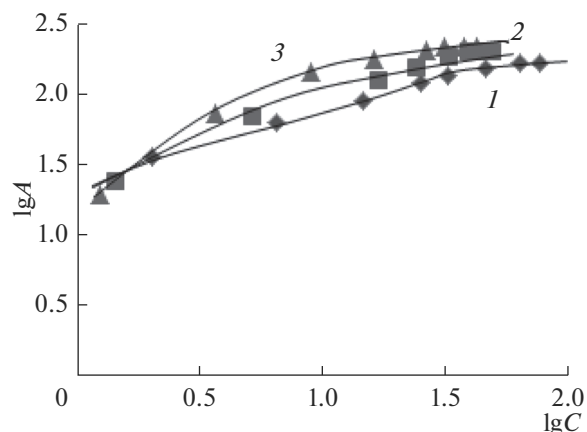


Рис. 8. Изотермы адсорбции Фрейндлиха при 298 (1), 318 (2) и 338 К (3).

лее адекватно описывается моделью мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха.

ВЫВОДЫ

1. Золь-гель методом получен новый композитный материал на основе поли[N,N'-бис(3-сесквиоксанилпропил)тиокарбамида] и поли-2-метил-5-винилпиридина. Синтезированный композит по отношению к ионам платины(IV) проявляет высокую сорбционную активность (218 мг/г) в кислых растворах при температуре 338 К.

Таблица 1. Сравнение моделей адсорбции платины композитом ПСБТ–ПМВП

Параметры моделей	Температура, К		
	298	318	338
Модель Лэнгмюра			
K_L	14.814	23.380	36.531
a_m	1.004	1.409	1.512
R^2	0.992	0.987	0.972
Модель Фрейндлиха			
K_F	27.945	24.649	21.948
n	2.290	1.663	1.544
R^2	0.989	0.984	0.914
$-\Delta G = RT \ln K_p$			
$\Delta G, \text{кДж/моль}$	-23.793	-26.596	-29.523
Модель Дубинина–Радушкевича			
k	0.114	0.1	0.08
a_m	0.594	0.339	0.298
E	2.237	2.5	2.092
R^2	0.995	0.982	0.863

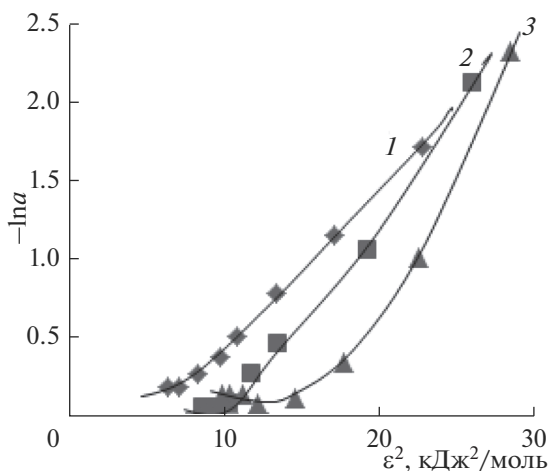


Рис. 9. Изотермы адсорбции при 298 (1), 318 (2) и 338 К (3) в рамках линейризованного уравнения Дубинина–Радушкевича.

2. Экспериментальные данные по адсорбции обработаны с применением моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича. Установлено, что, наряду с физической адсорбцией, при температурах 318 и 338 К протекает хемосорбция ионов платины(IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (проект 10.5737.2017/6.7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. С. 40–49.
2. Абовский Н.Д., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 7. С. 1094–1098.
3. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 4. С. 492–498.
4. Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина О.Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 75–85.
5. Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 75–80.
6. Сипкина Е.И., Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 388–394.
7. Сипкина Е.И. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 4 (15). С. 7–19.
8. Лебедева О.В., Черниговская М.А., Сипкина Е.И. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 150–155.
9. Nuryono N., Indriyanti N.Y., Manuhutu J.B. et al. // Malaysian J. of Analytical Sciences. 2013. V. 17. № 2. P. 244–254;
10. Lin T.-L., Lien H.-L. // International J. of Molecular Sciences. 2013. V. 14. № 5. P. 9834–9847.
11. Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В. и др. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 8. С. 1346–1349.
12. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пестунович А.Е. // ЖОХ. 1998. Т. 68. № 5. С. 817–821.
13. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2221.
14. Freundlich H.M.F. // J. Phys. Chem. 1906. V. A57. P. 385.
15. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. // Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. Chem. Sect. 1947. V. 55. P. 331.