



УДК 541.64:547.821.3

Сорбция комплексных солей палладия из растворов минеральных кислот на сверхсшитых поливинилпиридиниевых сорбентах

Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина О.Л.

*Учреждение российской академии наук институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 16.01.2014 г.

Аннотация

Поли-4-винилпиридиниевые сверхсшитые сетки получены взаимодействием 4-винилпиридина (ВП) или поли-4-ВП с полифункциональными алкилирующими агентами в хорошо сольватирующей среде. Являясь сильноосновным анионом с высокой плотностью заряда и легкой доступностью сорбционных центров, этот тип полимеров отличается высокой эффективностью извлечения из кислых растворов отрицательно заряженных комплексных солей палладия и других ценных металлов.

Ключевые слова: 4-винилпиридин, ионная полимеризация, комплексные соли палладия, сорбция, сверхсшитые полимеры.

Hypercrosslinked networks with quarternary pyridinium groups have been prepared by *N*-alkylation of mono-4-vinylpyridine (4-VP) or poly-4-VP with polyfunctional reagents such as 1,4-bis-(halomethyl)-benzenes and 4-vinylbenzylchloride using thermodynamically good solvents as reaction medium. This type of strong basic anion exchangers with high density of positive charge and high accessibility of the sorption sites are effective in sorbing complex salts of platinum group metals from mineral acid solutions.

Keywords: 4-vinylpyridine, ionic polymerization, complex palladium salts, sorption, hypercrosslinked polymers

Введение

Селективное выделение редких и ценных металлов из их разбавленных кислых растворов - всегда актуальная тема. Большое число публикаций посвящено описанию новых сорбционных полимерных систем для извлечения редких металлов из различных источников.

Для выделения и концентрирования благородных металлов Pt(IV), Pd(II), Au(III) в виде комплексных анионов предлагается использовать фосфониевые и имидазольные ионные жидкости, иммобилизованные на полимерных матрицах различной природы. Имидазольные жидкости селективны и «позволяют извлекать благородные металлы в присутствии 10^4 -кратного избытка цветных металлов Fe (III), Cu (II), Ni (II)». Однако десорбция ионов металлов влечет за собой и удаление иммобилизованной ионной жидкости, что делает процесс нетехнологичным [1].

Эффективное извлечение металлов группы платины (Pt, Rh, Pd) в виде комплексных цианид-анионов из растворов, полученных при утилизации отработанного автомобильного каталитического конвертера, достигалось на четвертичных анионообменных смолах IRA 904, MP-504, Reillex HPQ с хорошей кинетикой [2].

Преимущества имеют полимеры с полидентатными и хелатообразующими группировками, хотя они и являются более дорогими сорбентами. Например, высокая степень извлечения палладия из разбавленных кислых растворов достигается на хитозане с привитыми остатками тиомочевинны или дитиооксиамида. Их емкость достигает 300-350 мг палладия на грамм сорбента. Однако, кинетика сорбции невысока. Способы десорбции не описаны [3].

Коммерчески доступные макропористые полистиролы Janssen-MPs (1) и XAD-2 (2) были прохлорметилированы, а затем реакцией с 2,6-бис-(метилтиометил)-3-гидроксипиридином превращены в хелатные сорбенты, извлекающие Pd(II) в виде хлорида из кислых растворов. Емкость по палладию составила 26.7 мг/г для первого полимера и 58.7 мг/г для второго. Отмечается хорошая селективность в присутствии ионов Cu, Co, Ni, Zn, Fe (III) [4].

Интересный обзор по полимерным реагентам для селективного комплексообразования с ионами металлов, в том числе группы платины, опубликован [5].

Ионообменники ряда сополимеров 4-винилпиридина (ВП) с высоким содержанием дивинилбензола (30% ДВБ) использовались для извлечения хлоридных комплексов железа [6].

Полученные нами полимеры в отличие от описанных выше относятся к типу сверхсшитых и расширенных (expanded) поли-4-винилпиридиниевых сеток и представляют практический интерес как высокоосновные сорбционные материалы, в частности, для извлечения из кислых сред комплексных солей таких металлов, как платина, палладий, родий.

Цель настоящей работы заключается в сравнении сорбционных свойств сверхсшитых поливинилпиридиниевых материалов, полученных различными способами, в процессах извлечения комплексных ионов металлов группы платины.

Эксперимент

Все химические реагенты фирмы «Acros Organics». 4-винилпиридин (ВП) очищали, как описано в работе [7].

Типичные методики синтеза полимеров 1 типа ВП-КДХ. (А) Синтез блочных полимеров: Раствор, содержащий 2-3 моля ВП на 1 моль КДХ в ДМСО или трифторбориде метил, бутилимидазолия (4-7 мл на 1 г реагентов), выдерживали 9-12 часов при температуре 40-60°C. Блок дробили, промывали ацетоном, 0.3 М соляной кислотой и водой. Просеивали и отмучивали в воде.

(Б) Синтез гранулированного полимера ВП-КДХ-213: В водной фазе (75 мл воды, 3.9 г гуммиарабика, 30 г сахарозы, 3.2 г фосфата натрия) диспергировали органическую фазу: раствор 2.8 г КДХ и 3.7 г ВП в 16 мл нитробензола. Нагревали 7 часов при 40-64°C при постоянном перемешивании. Гранулы промывали в колонке по методике А.

Типичная методика синтеза блочных полимеров 2 типа ПВП-КДХ. К раствору 0.70 г поли-4-винилпиридина (140 KDa) и 0.23г NaI в 4 мл ДМСО прилили раствор

0.54 г КДХ в 2 мл ДМСО. Нагревали 10 часов при 50°C. Блок сополимера обрабатывали по методике А.

Типичная методика синтеза гранульных полимеров 3 типа ПВП-ДВБ-КДХ

1 стадия. Получение сополимера ВП с ДВБ: В смеси мономеров - 0.1 мл 63% ДВБ+6.7 мл ВП растворили 80 мг (1.2% вес.) перекиси бензоила и прикапывали при перемешивании в водную фазу, содержащую 3% вес. гуммиарабика. Нагревали 8 часов при 85-90°C. Гранулы промывали в колонке водой, ацетоном и ДМСО.

2 стадия. Сшивка сополимера ПВП-ДВБ (0.7%) с помощью КДХ или КДБ: К 2.0 г набухшего в ДМСО сополимера (0.55 г сухого) прилили раствор 0.68 г КДБ в 9.0 мл ДМСО. Реакционную смесь встряхивали в шейкере 9 часов при 80-82°C. Промывали ДМСО, ацетоном, 0.3 М HCl и водой.

Типичная методика синтеза блочных полимеров 4 типа ПВП-ВБХ

1 стадия. Взаимодействие ВП с ВБХ (1:1 моль/моль): К раствору 5.6 г ВП в 7 мл ДМСО прилили раствор 8.0 г ВБХ в 7 мл ДМСО. После нагревания при 50°C в течение часа добавили 14 мл ДМСО и оставили на 10 часов при 20°C.

2 стадия. Радиальная полимеризация ПВП-ВБХ: К реакционной смеси прилили раствор 106 мг АИБН (1.3% вес. от ВБХ) в 2 мл ДМСО. К 9 мл полученного раствора добавили 5 мл *n*-октанола и нагревали 8 часов при 60-65°C. Полимер обрабатывали по методике А.

Типичная методика синтеза гранульных полимеров 5 типа ПВБХ-ДВБ-ВП

1 стадия. Суспензионная сополимеризация ВБХ с ДВБ: В водную фазу (3 объема) состава: 0.2 М ацетатный буфер pH 5.0 + 0.5 вес % ПВА + 0.5 вес.% поливинилпирролидон (120 kDa) + 4 вес.% NaCl вливали органическую фазу (1 объем) состава: расчетное количество 80%-ного ДВБ + ВБХ + 2% АИБН в равном объеме смеси толуол/1-октанол (1:3 об/об). Время реакции 7-10 час при 70-75°C. Промывка гранул водой, ацетоном, ДМСО.

2 стадия. Амнирование сополимера ПВБХ-ДВБ (2%) ВП: К 2 г набухшего в ДМСО сополимера добавили раствор 5 мл ВП в 5 мл ДМСО, содержащий 4 мг гидрохинона, и поместили в шейкер на 12 часов при 50°C. Промывка гранул ацетоном, 0.3 М HCl и водой.

Весовое набухание полимеров после равновесного набухания в течение 8-12 часов измеряли в центрифужных пробирках с пористым дном удалением избытка жидкости при 4000 об/мин 15 минут.

Определение концентрации ионов металлов в растворах осуществляли с помощью спектрофотометра Спекорд М-40 (Германия) при λ 473 нм для хлоридов Pd и при 295 нм для амминов Pd и с помощью атомно-абсорбционного ЭТААС-спектрометра Shimadzu AA-6300 (Япония).

Определение концентрации металла в полимере осуществляли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре VRA-30 (Германия) с разбавлением в 10-200 раз эмульсионным полистиролом по методике [8].

Условия сорбции нитратов плутония на полимере 1 типа ВП-КДХ-200: размер частиц 630-800 мкм; $A_{исх} = 9,6 \cdot 10^3$ Бк/л; V:m = 150:1; C_{HNO_3} от 3 до 8 моль/л, время контакта сутки.

Условия сорбции хлоридов палладия: На гранульном полимере 1 типа ВП-КДХ-213: содержание Pd 3.6 мг/мл в 2 М HCl, V:m = 60:1; 4 часа при 20°C; $[C]_{Pd} = 0.43, 0.36$ и $0,19$ мг/мл в 2 М HCl. На частицах 400-630 мкм полимера 4 типа: содержание Pd 0.36 мг/мл в 2 М HCl, V:m = 200:1; 2 часа при 20° С. Сорбция Pd 60 мг/г.

Условия сорбции нитратов палладия на ВП-КДХ-213: содержание Pd 0.52 мг/мл в 5 N HNO₃, V:m = 175:1.

Обсуждение результатов

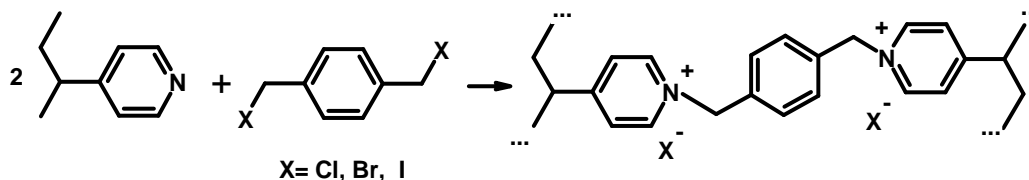
Эффективность ионообменных смол наряду с их емкостью определяется такими характеристиками как степень доступности ионогенных центров и скорость диффузии ионов внутри полимерной матрицы, что зависит от строения и физико-химических свойств полимерной сетки. Высоким требованиям отвечают сверхсшитые полимеры, отличающиеся способностью набухать в жидких и газообразных средах независимо от их термодинамического сродства к полимеру, что определяет высокую проницаемость сорбентов для большинства неорганических и органических молекул [9]. Принцип формирования сверхсшитых структур заключается в связывании конформационно жестких высоко сольватированных фрагментов цепей в трехмерную сетку с предельно высокой плотностью сшивки, препятствующей коллапсу цепей при удалении растворителя [10]. Принципиальная трудность в получении обсуждаемых в данной работе сверхсшитых сеток заключается в подборе растворителя, который способен хорошо сольватировать как неполярные исходные мономеры и/или полимеры, так и образующую конечную ионную сетку. Ранее в оптимальных условиях взаимодействия 4-винилпиридина (ВП) с *n*-ксилилен-бис-галогенидами нами были получены ионообменные сверхсшитые поли-4-винилпиридиниевые сетки, одинаково хорошо набухающие в любых полярных и неполярных средах [11]. Особенности строения этих сеток и механизмы протекающих при их синтезе реакций алкилирования и спонтанной полимеризации ВП подробно описаны в публикациях [7, 12].

В данной работе этот ряд высокоосновных ионообменников был расширен с использованием ВП в виде мономера, полимера или сополимера, а в качестве полифункциональных алкилирующих агентов помимо *n*-ксилилен-бис-галогенидов (ксилилендихлорида КДХ и ксилилендибромида КДБ), были использованы 4-винилбензилхлорид (ВБХ) или его сополимеры с ДВБ.

При достаточной степени разбавления исходной реакционной смеси можно получать растворимые сшитые макромолекулярные системы – наногубки [7]. Два типа водо- и спирторастворимых наногубок - (тип 1 ВП-КДХ и тип 4 ПВП-ВБХ) оказались эффективными флокулянтами анионов хлористого палладия в сильно разбавленных кислых средах.

Наиболее прост синтез сверхсшитых поливинилпиридиниевых полимеров в виде монолитных блоков взаимодействием мономерного ВП с бифункциональными мономерными алкилирующими агентами КДХ или КДБ (1 тип), позволяющий разбавлением раствора сомономеров, например, диметилсульфоксидом, регулировать пористую структуру полимера в достаточно широких пределах.

Схема 1. Синтез полимеров 1 типа:



Высоко набухающие в растворах кислот сорбенты 1 типа, обладающая наибольшей плотностью заряда по сравнению с другими типами, представленными в данной работе, отличаются самой высокой емкостью по отношению к компактным анионам хлористого палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ из его растворов в соляной кислоте. Масса сорбированного палладия достигает 13-15% от массы полимера (рис. 1).

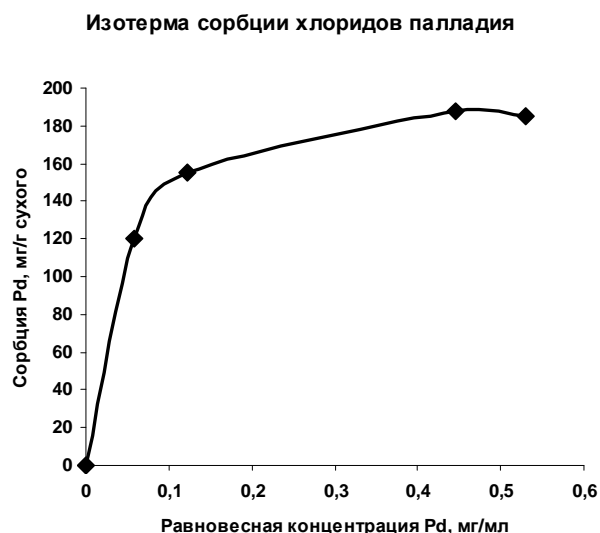


Рис. 1. Изотерма сорбции PdCl_2 из 2М HCl гранулированным полимером 1 типа ВП-КДХ-213 (4 часа, 20°C)

Комплексные нитраты палладия - более объемные молекулы - сорбируются хуже, чем хлориды. Степень извлечения нитратов палладия из растворов азотной кислоты составила 67%, тогда как для хлоридов этот показатель был не ниже 85%.

В сорбционных циклах наряду с емкостью сорбента особенно важна полнота его регенерации. Степень десорбции палладия путем обработки реагентами, образующими положительно заряженные или нейтральные комплексные ионы палладия, определялась непосредственно в полимере рентгенофлуоресцентным методом (табл. 1) [8].

Таблица 1. Десорбция хлорида палладия с полимера 1 типа (ВП-КДХ-213) в статических условиях (4 часа при 25°C). Исходное содержание Pd в полимере $13.13 \pm 0.08\%$.

№	Реагент (объем*, мл)	Остаток Pd в полимере, % вес.	Десорбировано Pd, % отн.
1	24% NH_4OH (10)	0.086 ± 0.003	99.3
2	24% NH_4OH (7)+EtOH (3)	0.07 ± 0.005	99.5
3	5% NH_4OH (12)	0.073 ± 0.005	99.5
4	24% NH_4OH (7)+ДМСО (3)	0.09 ± 0.005	99.3
5	ДМСО (5.5)	8.94 ± 0.2	35.1
6	Ацетилацетон (4)+ДМСО (4)	5.2 ± 0.2	60.4
7	Ацетилацетон (5)+ацетон (5)	13.3 ± 0.2	0
8	Этилендиамин (7)+EtOH (3)	13.4 ± 0.2	0

*объем реагента на 1 г набухшего сорбента

Наиболее простая и полная десорбция палладия достигается обработкой сорбента разбавленным раствором аммиака, что подтверждается и в динамических условиях (рис. 2).

В процессах извлечения благородных металлов, а также при анализе образцов металлических руд не менее важны скорость и полнота извлечения ионов металлов из раствора. Очень хорошие кинетические параметры при практически количественном извлечении комплексных анионов Pt, Pd и Rh из 250-кратного

объема сильно разбавленных растворов (5 мкг/мл) показали поливинилпиридиниевые полимеры трех различных типов (1, 2 и 3). За 15 минут контакта с сорбентами при комнатной температуре наблюдалось 86-100 %-ное извлечение указанных ионов металлов из растворов в 1 М соляной кислоте. Кроме того, выборочно на полимере 2 типа показано, что сорбенты обладают высокой селективностью по отношению к металлам платиновой группы в присутствии большого избытка ионов меди, никеля, железа.

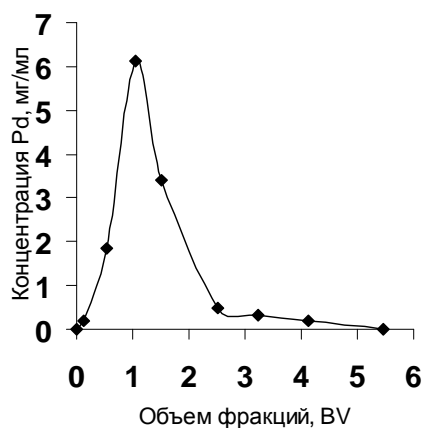


Рис. 2. Десорбция хлоридов палладия 5% раствором аммиака в динамических условиях с полимера 1 типа

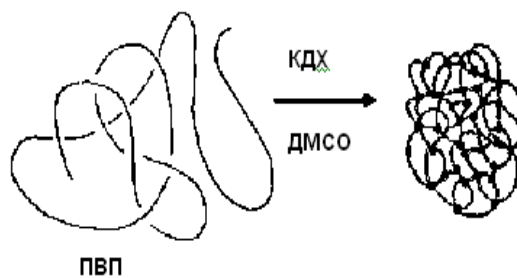


Рис. 3. Схема получения полимеров 2 типа ПВП-КДХ.

Полимеры 2 и 3 типа обладают той же структурой элементарного звена, что и полимеры 1 типа (см. выше). Но получены они не одностадийным взаимодействием ВП с КДХ, а предварительной полимеризацией ВП (тип 2) или сополимеризацией ВП с ДВБ (до 1 моль%) (тип 3) с последующим сшиванием цепей ПВП с помощью КДХ или КДБ как бифункциональных алкилирующих агентов (рис. 3).

Благодаря более высокой стабильности к радиации по сравнению со стирол-ДВБ ионообменниками поливинилпиридиниевые анионообменники используются для извлечения радиоактивных элементов урана и плутония [13]. Ранее также была показана особая термохимическая и радиационная устойчивость сверхсшитых полимерных сеток [14]. В связи с этим на частицах сверхсшитого полимера типа 1 (ВП-КДХ-200) исследовалась сорбция плутония из растворов в азотной кислоте. Сорбция повышается с увеличением концентрации азотной кислоты, что, возможно, связано с образованием различных по составу и заряду комплексных нитратных анионов плутония. Процент извлечения плутония возрастает от 30% из 3-5 М растворов до 60-70% из растворов 6-8 М азотной кислоты. Анализ проведен по радиоактивности исходных и равновесных растворов.

Согласно представленной выше схеме 1 синтеза сверхсшитого полимера типа 1, мостик между двумя основными углеродными цепями сетки состоит из трех ароматических звеньев и двух метиленовых групп между ними. (Такова же структура полимеров типа 2 и 3). Вследствие большей гибкости С-Н связи пиридиниевых узлов сетки по сравнению с С-С связью в аналогичных сверхсшитых полистирольных сетках первые обладают меньшей жесткостью. Это приводит к частичной потере пористости при удалении растворителя из поливинилпиридиниевых сверхсшитых сорбентов типа 1-3, хотя сохраняет их способность набухать в любых растворителях. Длину мостиков между основными

цепями можно уменьшить до двух ароматических колец и одной метиленовой группы между ними, если алкилировать ВП не бифункциональным КДХ, а с помощью монофункционального 4-винилбензилхлорида (ВБХ), как это показано на схеме 2:

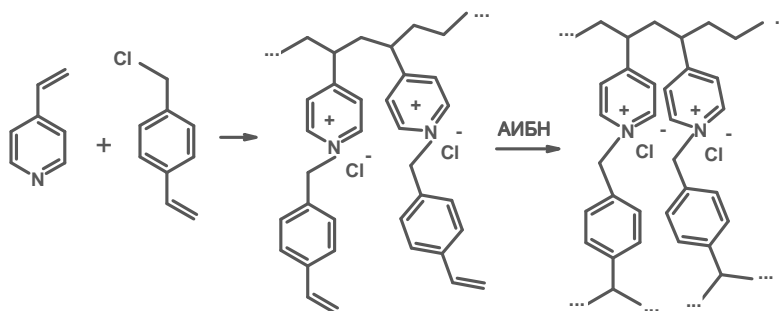


Схема 2. Синтез полимеров 4 типа ПВП-ВБХ

Однако в этом случае образующийся на первой стадии (вследствие спонтанной полимеризации при алкилировании ВП в ДМСО) линейный полимер ПВП-ВБХ для превращения в сверхсшитую сетку требует дополнительной стадии радикальной полимеризации с участием винильных групп ВБХ. Эта стадия может проводиться в смесях пороенов различной природы для придания продукту желаемой пористости.

Уменьшение доли фрагментов четвертичного пиридиниевого основания в конечной сетке 4 типа приводит к заметному снижению плотности заряда ионита до 3.8 мг-экв/г от 5.2 мг-экв/г для сорбентов 1-3 типов. Тем не менее, сорбенты типа 4 отлично набухают в воде (вплоть до 75%-ного содержания воды в полимере), что обеспечивает столь же высокую скорость сорбции ионов палладия, хотя, естественно, полимеры типа 4 слегка уступают сеткам 1 типа в предельной емкости по данному сорбату.

Вследствие высокой растворимости ВП в воде сорбенты 1 и 4 типа технологически трудно получить в удобном для применения гранульном виде. Этих сложностей можно избежать, если на первой стадии методом суспензионной радикальной сополимеризации ВБХ с ДВБ получить гранульный полимер ПВБХ-ДВБ, который затем в среде хорошего растворителя подвергнуть воздействию ВП. Алкилирование последнего будет вызывать его самопроизвольную ионную полимеризацию с образованием цепей поливинилпиридиния и превращением системы в сольватированную сверхсшитую сетку типа 5 (схема 3).

На этапе гранульной суспензионной сополимеризации ВБХ с ДВБ с целью уменьшения степени гидролиза хлорметильных групп ВБХ нами был оптимизирован состав водной фазы введением солевых добавок, регулированием рН и комбинацией двух стабилизаторов. Кроме того, с целью оптимизации пористой структуры полимера-прекурсора варьировалось содержание ДВБ (2, 5, 10, 15 %), природа пороенов и их соотношение с объемом мономеров. Для прекурсора важна хорошая набухаемость в сильно полярных средах, чтобы на второй стадии синтеза ускорить реакцию хлорметильных групп с ВП и обеспечить высокую сольватацию образующейся ионной сетки. Показано, что набухание сополимера ПВБХ-ДВБ в ДМСО снижается с ростом содержания ДВБ: от 6 мл/г при содержании ДВБ 2 % до 3.5 мл/г при 15 % ДВБ. Наилучшими полимерами-предшественниками для последующего аминирования оказались макропористые ПВБХ-ДВБ сополимеры, полученные в смеси пороенов (толуол-октанол) с преобладанием плохого растворителя.

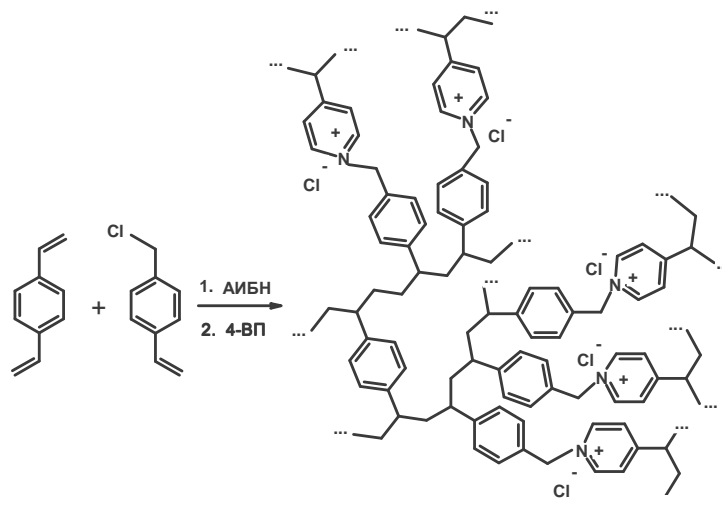


Схема 3. Синтез сополимеров 5 типа ПВБХ-ДВБ-ВП

Стадия аминирования этих сополимеров 4-винилпиридином потребовала дальнейшей оптимизации с целью поиска наилучшего растворителя - порогена (ДМСО, смеси ДМСО с ВП различного состава и ионная жидкость ТБФ-МБИ) и предотвращения радикальной полимеризации ВП. Последнее требование выполнялось введением гидрохинона в качестве ингибитора радикальной полимеризации, снижением температуры реакции аминирования и уменьшением концентрации ВП. Пример оптимальных условий синтеза гранульных сорбентов 5 типа представлен в экспериментальной части.

Об успехе оптимизации условий синтеза по многочисленным параметрам свидетельствуют основные характеристики сорбентов 5 типа.

1. Удельная поверхность конечного сорбента достигает величины порядка 100 м²/г. Она зависит от содержания ДВБ в прекурсоре - ПВБХ-ДВБ и заметно возрастает после стадии аминирования винилпиридином, сопровождающейся его спонтанной полимеризацией (табл. 2).

Таблица 2. Удельная поверхность полимеров 5 типа и их предшественников, м²/г

% ДВБ	2	2*	5	10	15	15
ПВБХ-ДВБ	0	0	0	7	30	30
ПВБХ-ДВБ-ПВП	17	37	16	46	90	104

* Аминирование в оптимальных условиях

2. Близкие величины набухания конечных полимеров в полярных и неполярных средах (толуол, ацетон, этанол, вода). Примечательно заметное увеличение набухания в соляной кислоте (табл. 3).

Таблица 3. Весовое набухание сополимеров 5 типа ПВБХ-ДВБ-ВП, мл/г

% ДВБ	0.3 М HCl	Толуол	Ацетон	Этанол	Вода
2	1.41	0.35	0.28	0.54	0.56
5	0.95	0.245	0.245	0.39	0.42
10	0.95	0.38	0.385	0.53	0.55
15	1.67	0.78	0.735	1.01	0.93

3. Постоянство величины сорбции хлоридов палладия и других модельных молекул сорбентами, взятыми в сухом или набухом состоянии. Интересно, что

сорбция возрастает симбатно с величиной набухания сорбента, но не является функцией содержания ДВБ в прекурсоре. Сорбция палладия достигает 100 мг/г, что несколько ниже сорбционной емкости полимеров типа 1 в сравнимых условиях, но не падает после высушивания полимера и вполне окупается удобной гранульной формой материала.

Для косвенной оценки размера пор в ряду сополимеров 5 типа в набухшем состоянии сравнивалась их сорбционная емкость по сорбатам, сильно различающимся своими размерами – анион хлористого палладия, триптофан, ализариновый красный, флуоресцеин и прямой бордо (рис. 4, 5). Хорошо видно, что по каждому представителю модельных молекул сорбционная емкость сополимеров слабо зависит от содержания ДВБ. Различия в структуре полимеров видны только по сорбции триптофана. Кривые сорбции других сорбатов имеют схожий характер. Причем сорбция уменьшается в точном соответствии с увеличением размеров модельных молекул (флуоресцеин требует большей площадки сорбции, чем ализариновый красный). Все полимеры 5 типа показали наибольшую сорбцию по самому компактному аниону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, что говорит о преобладании мелких пор. Напротив, наиболее крупная молекула прямого бордо, Ван-дер-Ваальсов объем которой составляет 532 \AA^3 , практически не сорбируется, что свидетельствует об отсутствии крупных пор в данном ряду полимерных сорбентов.

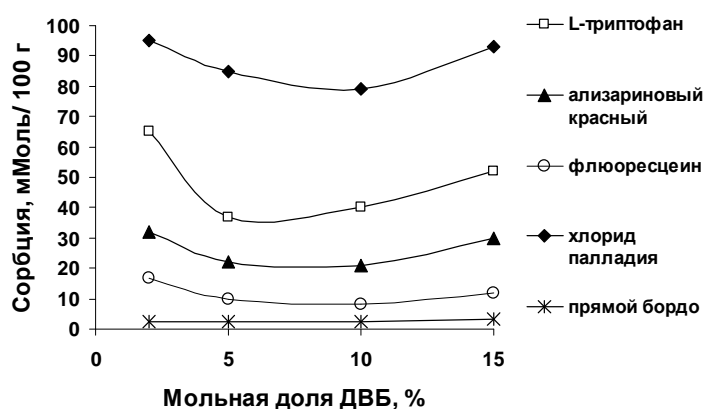


Рис. 4. Зависимость сорбции модельных молекул от процентного содержания ДВБ в полимере 5 типа, ммоль на 100 г сорбента

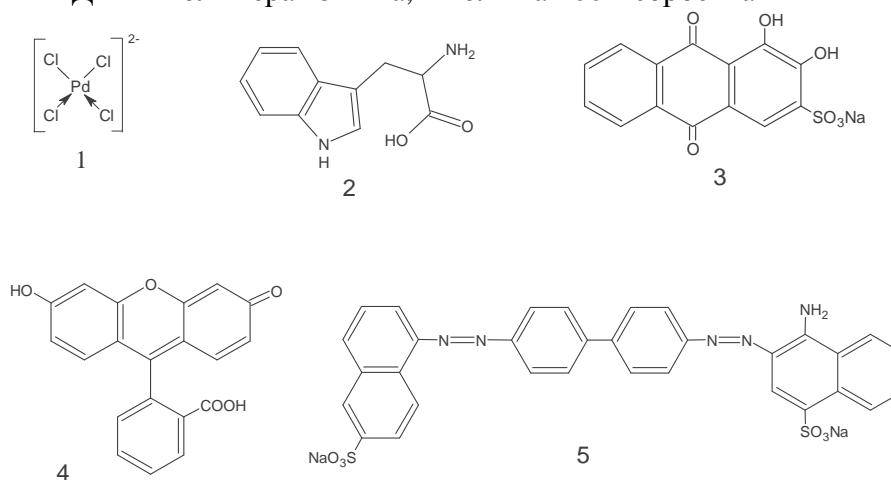


Рис. 5. Модельные молекулы для сорбции: 1 – хлорид палладия; 2 – триптофан; 3 – ализариновый красный; 4 – флуоресцеин; 5 – прямой бордо

Таблица 4. Условия равновесной сорбции модельных молекул при 20°C

№	1	2	3	4	5
ММ	248.2	204.2	360.3	332.3	576
Концентрация, мг/мл	1.4	2.0	0.3	0.5	0.1
Среда	2М HCl	0.1М Na ₂ CO ₃	0.02 М NaH ₂ PO ₄	0.02М Na ₂ HPO ₄	0.02 М NaH ₂ PO ₄
V:m, мл/г	250	150	150	150	150
Время, час	2	4	5	5	5
Длина волны, нм	473	280	518	490	504

Механические свойства сорбентов - очень важный показатель для их практической эксплуатации. Высокопористые и сильно набухающие полимеры 1 и 2 типов очень хрупки, сополимеры с ВБХ 4 типа имеют лучшую механику, а введение в сополимеры ДВБ придает материалам 3 и 5 типов еще большую прочность. Гранулы с диаметром 0.8-1.1 мм с 5 мол % ДВБ допускают высокую предельную одноосную нагрузку - 230 г, а с 10% ДВБ - 260-280 г.

Заключение

Итогом проведенной работы являются оригинальные методики синтеза монолитных полимерных фаз и прочных гранульных сверхсшитых сорбентов с четвертичными пиридиниевыми функциональными группами, способных быстро и селективно извлекать комплексные ионы благородных металлов из их разбавленных растворов в соляной или азотной кислоте.

Авторы статьи выражают благодарность Милютину В.В. (ИФХЭ РАН) и Никулину А.В. (ГЕОХИ РАН) за проведенные испытания сорбции металлов на наших полимерах.

Список литературы

- 1.Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В., Никулин А.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. Новые твердофазные экстрагенты для концентрирования благородных металлов // Журнал Аналитической химии. 2010. Т.65. №1. С.15-19.
- 2.Cortina J.L., Meinhardt E., Roijals O., Marti V. Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes // React. Funct. Polymers. 1998. V.36. №2. P.149-165.
- 3.Cortina J.L., Guibal E., Von Offenbergl, Sweeney N., Vincent T., Tobin J.M. Sulfur derivatives of chitosan for Pd sorption // React. Funct. Polymers. 2002. V.50. №2. P. 149-163.
- 4.Chessa G., Marangoni G., Pitteri B., Visentin F. Matrix effects on palladium(II) chelation by two macroporous polystyrene resins with 2,6-bis(methylthiomethyl) pyridine groups // Reactive Polymers. 1992. V.18. №1. P.7-14.
- 5.Beauvais R.A., Alexandratos S.D. Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview // React. Funct. Polymers. 1998. V.36. №2. P.113-123.

6. Malik M.A., Mukhtar R., Zaidi S.A.R., Ahmed S., Awan M.A. Ion-exchange properties of 4-VP-DVB-based anion exchangers for ferric chloride complex anions // *React. Funct. Polymers*. 2002. V.51. №2-3. P.117-120.

7. Павлова Л.А., Даванков В.А., Тимофеева Г.И., Ильин М.М. (мл.), Благодатских И.В., Сеницына О.В., Матвеев В.В., Чалых А.Е. Наногубки как продукты реакции N-алкилирования 4-винилпиридина и поли-4-винилпиридинов в разбавленных растворах // *ВМС. Серия А*. 2013. Т.55. №10. С.1263–1273.

8. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Определение элементов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии // В кн.: *Методы количественного органического элементного микроанализа*. Под ред. Н.Э. Гельман.- М.: Химия. 1987. С.240-257.

9. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A. Hypercrosslinked Polystyrene: The First Nanoporous Polymeric Material // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. V.4. №9–10. P.665–675.

10. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: Basic principles of preparing a new class of polymeric materials // *React.Funct. Polym.* 2002. V.53. № 2. P.193-203.

11. Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А. Первые представители сверхсшитых гидрофильных сеток: алкилирование и полимеризация 4-винилпиридина в ионной жидкости // *ДАН*. 2006. Т.406. №2. С.200-202.

12. Павлова Л.А., Даванков В.А., Толмачева А.С. Синтез и сорбционные свойства сверхсшитых анионообменных полимеров на основе 4-винилпиридина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10. №2. С.165-173.

13. Suzuki T., Fujii Y., Wu Y., Mimura H., Koyama S., Ozawa M. Adsorption behavior of VII group elements on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V.282. P.641-643.

14. Dale J.A., Irving J. Oxidation resistance of cation exchange resins. // In: Greig J.A. (Ed.). *Ion Exchange Development and Application. Proceedings of IEX 96*. SCI. UK. 1996. P.193–200.

Павлова Людмила Александровна - к.х.н., ст. научн. сотр. ИНЭОС РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, тел.:(499) 135-79-25

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., профессор, зав. лаб. Стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Лепендина Ольга Леонтьевна – ст.научн.сотр. ИНЭОС РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Pavlova Lyudmila A. – Ph.D, senior scientific worker of Nesmeyanov - Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail:pavlova@ineos.ac.ru

Davankov Vadim A. – Dr. Sci., professor, head of the laboratory of Nesmeyanov - Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Lependina Olga L. - senior scientific worker of Nesmeyanov - Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow