

УДК 544.726.2+544.726.3+661.183.123.2

Л.М.Пономарьова, Ю.С.Дзязько, Ю.М.Вольфович, В.М.Беляков, С.Л.Василук

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ІОНІТИ НА ОСНОВІ КАТІОНООБМІННИХ СМОЛ ТА ГІДРОФОСФАТУ ЦИРКОНІЮ: СТРУКТУРА ТА ІОНООБМІННІ ВЛАСТИВОСТІ

Шляхом модифікації гелевої сильнокислотної катіонообмінної смоли аморфним гідрофосфатом цирконію отримано наноконпозиційні органо-неорганічні іонообмінники. Виявлено, що композити містять агрегати наночастинок неорганічного компоненту. Знайдено, що неорганічна складова приводить до трансформації структури лабільної полімерної матриці. Досліджено іонний обмін катіонів, зокрема, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . При цьому зафіксовано синергізм іонообмінних властивостей полімеру і гідрофосфату цирконію. Продемонстровано можливість практичного використання органо-неорганічних іонітів у традиційних іонообмінних технологіях для вилучення Cu^{2+} з комбінованих розчинів.

ВСТУП. Новітні органо-неорганічні іонообмінні матеріали застосовуються в каталітичних процесах [1], альтернативній енергетиці [2], технологіях очищення води від шкідливих домішок [3] тощо. Одним з напрямків створення таких матеріалів є модифікування полімерних мембран та іонітів наночастинами неорганічної складової [2, 3]: наночастинок можуть знаходитися у полімерній матриці як у неагрегованій формі [4], так і у вигляді агрегатів [2–4]. Проте структура набряклих іонообмінних полімерів є досить складною і включає транспортні канали (мікро- та мезопори, в яких полімер та вода являють окремі фази), мезопори, де зосереджені гідрофобні вуглеводневі ланцюги та макропори, — дефекти структури [5]. Властивості композитів визначаються локалізацією неорганічної складової у тих або інших порах полімерної матриці. Наприклад, наявність неагрегованих наночастинок у транспортних порах приводить до зростання електропровідності іоніту за рахунок збільшення концентрації рухливих носіїв заряду, яка забезпечується не лише полярними групами полімеру, але й неорганічної складової [4]. Це дозволяє застосовувати іоніти для електрохімічно стимульованої деіонізації водних розчинів. Мета даної роботи — встановлення впливу агрегатів неорганічних наночастинок на формування іонообмінних властивостей композитів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості полімерної матриці (далі — ПМ) використовували сильнокислотну гелеву смолу Dowex HCR-S (Dow Chemical) із вмістом зшиваючого аген-

ту (дивінілбензолу) $\approx 8\%$. Для модифікування смоли застосовували золь гідратованого діоксиду цирконію (вміст металу становив $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$), в якому переважали частинки радіусом 7 та 60 нм. Наважку ПМ імпрегнували золю та осаджували гідратований фосфат цирконію (ГФЦ) в об'ємі полімеру 1 М розчином H_3PO_4 . Іоніт промивали деіонізованою водою та висушували над CaCl_2 до постійної маси. Шар ГФЦ із зовнішньої поверхні гранул видаляли ультразвуком. Модифікування проводили послідовно декілька разів, зразки маркували як ПМ-ГФЦ-1, ПМ-ГФЦ-2 тощо, де число відповідає номеру циклу введення неорганічної складової. Вміст ГФЦ у композиті визначали за приростом маси. Індивідуальний неорганічний іоніт (ГФЦ-*i*) отримували осадженням із золю 1 М розчином H_3PO_4 .

Для дослідження хімічного складу та структури ГФЦ, інкорпорованого до полімеру, застосовували методи сканувальної та трансмісійної електронної мікроскопії, а для вивчення пористості полімерної складової — метод еталонної контактної порометрії [6]. В якості робочої рідини використовували воду, попередньо зразки вакуумували при 353 К.

Повну обмінну ємність іоніту (A_n) за Na^+ визначали відповідно [7]. Обмін катіонів Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} з однокомпонентних розчинів хлоридних солей ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$) досліджували у статичних умовах при співвідношенні твердої та рідкої фаз 0.2 г : 100 см^3 . Рівноважний розчин аналізували атомно-абсорбційним методом. Теоретичні значення обмінної ємності (A), розраховували як $A_{\text{ПМ}}(1-x) + A_{\text{ГФЦ}}x$, де x — ма-

сова доля ГФЦ у композиті. У динамічних умовах досліджували деіонізацію комбінованого розчину, що містив (моль·м⁻³): Ni²⁺ – 0.8, Ca²⁺ – 1.6 та Mg²⁺ – 0.5. Розчин пропускали через колонку діаметром 0.8 см зі швидкістю 0.15 см³с⁻¹ [8].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як було встановлено із застосуванням сканувальної електронної мікроскопії, неорганічна складова у полімерній матриці характеризується більш високим мольним співвідношенням P:Zr (1.9:1) у порівнянні із ГФЦ-і (1.5:1). За даними трансмісійної електронної мікроскопії неорганічна складова знаходиться в полімерній матриці у вигляді агрегатів мікронних розмірів, а неагреговані наночастинки не виявлені. Агрегати сформовані блоками з гострими виступами (рис. 1), які в свою чергу складаються з наночастинок. Ці ут-

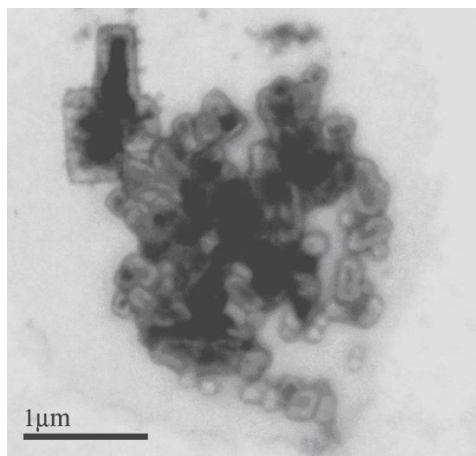


Рис. 1. ТЕМ-зображення агрегатів ГФЦ, інкорпорованих до полімерної матриці (зразок 2).

ворення ієрархічної будови можуть бути локалізовані лише у макропорах ПМ — дефектах структури. Дефекти структури виконують функцію мікрореакторів, де відбувається осадження неорганічної складової, — фосфатування ГДЦ здійснюється більш повно, ніж при осадженні із золю, який не є інкорпорованим до пор матриці.

З інтегральних кривих розподілу об'єму пор (V) за радіусами (r) (рис. 2) видно, що мікропористість, яка відповідає перетину кривих із віссю ординат, зменшується у послідовності ПМ-ГФЦ-1 > ПМ > ПМ-ГФЦ-7 ≥ ПМ-ГФЦ-5 > ПМ-ГФЦ-3. Для немодифікованого іоніту криві V — $\log r$ демонструють крутий підйом в інтервалі $r = 1$ —30 нм, цей діапазон відповідає транс-

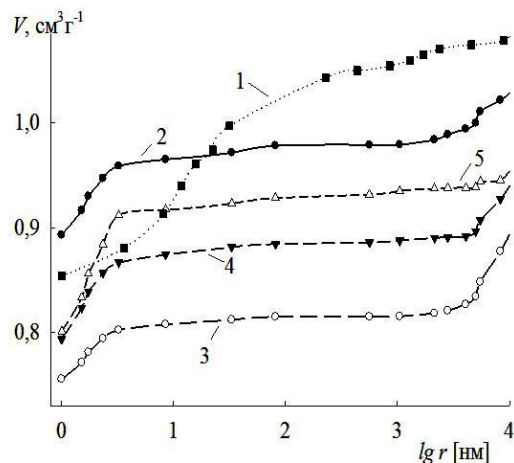


Рис. 2. Інтегральні криві розподілу об'єму пор за радіусами: ПМ (1); зразки 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5).

портним каналам та мезопорам, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги. Незначний підйом при $r > 1$ мкм відповідає дефектам структури.

Для композитів знайдено лише мезопори радіусом 1—3 нм, проте розмір макропор та їх об'єм є більшим, ніж для немодифікованої смоли. Вірогідно, агрегати здавлюють мезопори та розтягують полімер. Гострі виступи блоків агрегатів спричинюють тиск на стінки макропор, який може бути співставленим із тиском набрякання (порядок величини останнього становить 10⁷ Па [9]). У випадку одноразово модифікованого іоніту зростання мікропористості, ймовірно, зумовлено розтягуванням полімеру та збільшенням відстані між функціональними групами SO₃⁻ H⁺, що приводить до їх більш повної гідратації. При здавлюванні зменшується розмір пор, які містять ці групи, більш того, частина таких пор стає стерично недоступною. Дійсно, теоретично розрахована повна обмінна ємність за рахунок полімеру, $A_{\text{ПМ}}(1-x)$, є меншою, ніж експериментально отримана величина для композиту, незважаючи навіть на наявність у ньому неорганічної складової. Ця тенденція посилюється для іонітів із більшим вмістом ГФЦ. Більш того, об'єм мезопор зменшується при переході від зразка ПМ-ГФЦ-1 до ПМ-ГФЦ-7.

Тим не менш, введення неорганічної складової до полімерного іоніту приводить до деякого синергізму іонообмінної ємності (таблиця): експериментальна величина перевищує теоре-

Катіонообмінна ємність Н-форми іонітів

$A_{Me} \cdot 10^{-3}$ МОЛЬ·КГ ⁻¹	ПМ	Зразок			ГФЦ- <i>i</i>
		2	3	5	
A_n	2.40	1.77	1.12	1.03	1.00
A_{Co}	2.45	3.51 (2.17)	3.29 (2.09)	3.36 (2.14)	1.28
A_{Cr}	2.93	3.54 (2.65)	4.53 (2.59)	4.62 (2.63)	1.80
A_{Ni}	3.21	5.25 (2.75)	4.13 (2.62)	4.82 (2.70)	1.28
A_{Cd}	3.83	3.51 (3.60)	4.01 (3.54)	3.98 (3.58)	2.87
A_{Cu}	2.35	2.95 (2.54)	2.80 (2.59)	3.08 (2.56)	3.13
A_{Pb}	0.9	0.57 (0.45)	0.71 (0.54)	0.95 (0.48)	1.60

тично оцінену з урахуванням внеску кожної складової композиції. Зважаючи на те, що вплив полімеру на іонообмінні властивості композиції послаблюється із збільшенням вмісту ГФЦ, цей ефект може бути зумовлений підвищенням вмістом стерично доступних функціональних груп інкорпорованого неорганічного іоніту в порівнянні з ГФЦ-*i*. Непрямим підтвердженням цього є більше мольне співвідношення Р : Zr для композицій. Окрім того, для органо-неорганічних іонітів, можливо, притаманний підвищений вміст більш сильнокислотних дигідрофосфатних груп у порівнянні з гідрофосфатними. Проте перевірка цього припущення потребує додаткового експериментального підтвердження.

На прикладі вилучення іонів Cu^{2+} із комбінованого розчину, який містив також іони жорсткості, показано, що композиції демонструють більшу вибірковість до іонів Cu^{2+} у порівнянні з

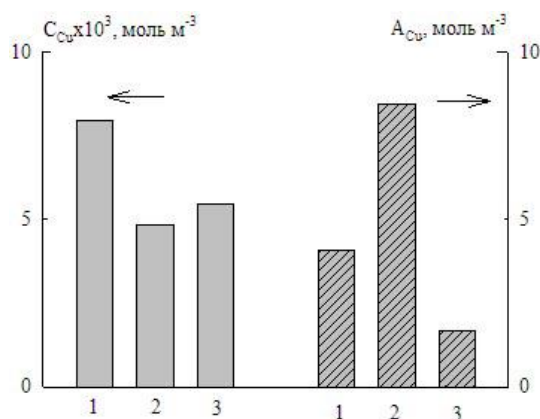


Рис. 3. Концентрація іонів Cu^{2+} в елюаті та ємність до проскоку. Іоніти: ПМ (1), ПМ-ГФЦ-7 (2), ГФЦ-*i* (3).

немодифікованою смолою (рис. 3). Про це свідчать більші значення співвідношення $C_{Cu}/(C_{Ca}+C_{Mg})$ (C — концентрація на виході з колонки). При переході від ПМ до органо-неорганічних іонітів величина цього співвідношення зменшується зі збільшенням вмісту ГФЦ у композиції. Для композицій отримані вищі значення обмінної ємності до проскоку за іонами Cu^{2+} , ніж для ПМ та ГФЦ-*i*, а також значно більший ступінь їх вилучення.

Селективність сильнокислотних катіонообмінних смол до тих або інших катіонів визначається зарядом останніх та їх радіусом у гідратованому стані, а також утворенням недисоційованих іонних пар з функціональними групами [9]. Окрім того, сильнокислотні іоніти демонструють підвищену вибірковість у порівнянні із слабкокислотними за рахунок підвищеної мікропористості. У випадку ГФЦ, окрім зазначених факторів, ця властивість визначається комплексоутворенням із функціональними групами [10]. При іонообмінній деіонізації розчинів неорганічна складова композицій, вочевидь, відіграє визначальну роль. У випадку вилучення іонів Ni^{2+} у динамічних умовах більша ємність до проскоку композицій зумовлена також високою швидкістю іонного обміну, що забезпечується мікронним розміром неорганічних частинок, інкорпорованих до полімеру.

Композиційні іоніти легко регенеруються розчином H_2SO_4 (5—10 %), при цьому ступінь регенерації досягає 97—99 %.

ВИСНОВКИ. Композиційні органо-неорганічні іоніти, які містять агрегати наночастинок ГФЦ, отримано при осадженні із золю в об'ємі гелевої іонообмінної полімерної матриці. Агрегати мікронного розміру, зосереджені у макропорах полімеру, спричинюють трансформацію його структури, яка полягає, в основному, у здавлюванні пор, що містять функціональні групи. Внаслідок цього із збільшенням вмісту неорганічного іоніту послаблюється вплив полімерної складової на іонообмінні властивості композицій. При вилученні іонів ряду металів із слабкокислотних розчинів знайдено синергізм статичної іонообмінної ємності, який, імовірно, пов'язаний із особливостями складу та структури ГФЦ, утвореного у порах полімеру, які відіграють роль мікрореакторів. На прикладі вилу-

чення іонів Cu^{2+} із комбінованих розчинів показано, що селективність композитів зростає зі збільшенням вмісту ГФЦ. Проте оптимальна кількість циклів введення неорганічного компонента — 7–8, подальше модифікування призводить до погіршення механічної міцності іонітів. Отримані матеріали можуть бути використані в іонобмінних процесах водопідготовки, вилучення токсичних та цінних компонентів із розчинів техногенного походження тощо.

РЕЗЮМЕ. Композиционные органо-неорганические ионообменники получены модификацией гелевой сильнокислотной катионообменной смолы аморфным гидрофосфатом циркония. Установлено, что композиты содержат агрегаты наночастиц неорганического компонента, при этом зафиксированы изменения пористой структуры лабильной полимерной матрицы. Исследован ионный обмен катионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . При этом наблюдается синергизм ионообменных свойств полимера и гидрофосфата циркония. Продемонстрирована возможность применения органо-неорганических ионообменников в технологиях традиционного ионного обмена для извлечения ионов Cu^{2+} из комбинированных растворов.

SUMMARY. Composite hybrid organic-inorganic ion-exchangers have been obtained by modification of gel-like strong acidic cation-exchange resin with amorphous zirconium hydrophosphate. It was found that the nanocomposites contain aggregated nanoparticles of in-

organic constituent. It was found that the inorganic component leads to the transformation of the structure of labile polymer matrix. Exchange of a number of cations, particularly Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , was investigated, synergism of ion-exchange properties of polymer and inorganic constituents during the removal of ions from weakly-concentrated solutions has been found. The possibility of practical use of organic-inorganic ion exchangers in ion exchange technology to remove Cu^{2+} from the combined solutions was demonstrated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gupta V.K., Singh P., Rathore B.S., Chauhan P. // Carbohydrate Polymers. -2013. -**95**, № 1. -P. 434—440.
2. Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al. // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -P. 8125—8132.
3. Luo M.-L., Zhao J.-Q., Tan W., Pu C.S. // Appl. Surf. Sci. -2005. -**249**, № 1–4. -P. 76—84.
4. Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфович Ю.М. и др. // Электрохимия. -2013. -**49**, № 3. -С. 234—241.
5. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. // Российские нанотехнологии. -2009. -**4**, № 3–4. -С. 33—53.
6. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 10. -С. 936—959.
7. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
8. ГОСТ 20255.2–89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. -М.: Изд-во стандартов, 1989.
9. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Dover, 1995.
10. Дзязько Ю.С., Трачевский В.В., Рождественская Л.М. и др. // Журн. физ. химии. -2013. -**87**, № 5. -С. 857—862.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут фізичної хімії та електрохімії
ім. А.Н.Фрумкіна РАН, Москва

Надійшла 06.06.2013