



УДК 541.64

Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии

Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 21.07.2010 г.

Аннотация

Методом обращенной газовой хроматографии показано, что нанесение микрочастиц серебра на поверхность гидрофобного полимера увеличивает сорбцию воды, спиртов, делает полимер каталитически активным. Сорбционная активность по отношению к неполярным углеводородам падает за счет снижения поверхности сорбента.

Ключевые слова: газовая хроматография, микрочастицы серебра, полисорб, сорбция

By means of reversed gas chromatography it is shown that modification of the surface of the hydrophobic polymer with silver microparticles increases the sorption of water, alcohols and makes the polymer catalytically active. Sorption of nonpolar hydrocarbons decreases due to the decrease of the surface of the sorbent.

Keywords: gas chromatography, silver microparticles, polysorb, sorption

Введение

Работа посвящена синтезу и изучению сорбционных свойств композитного материала, полученного нанесением на поверхность полимерной матрицы наноразмерных частиц металлического серебра.

В работе использован предложенный авторами [1] вариант нелинейной обращенной газовой хроматографии, позволяющий получать изостерические, отнесенные к определенной степени заполнения сорбатом поверхности сорбента, характеристики сорбции низкомолекулярных веществ – молекулярных зондов. С помощью этих характеристик, полученных для молекулярных зондов различной природы, изучено влияние примеси серебра на структуру и сорбционные свойства полимера.

Эксперимент

Объектом исследования были промышленный полимер Полисорб-1 (Псб-1) и образец этого полимера с нанесенными на его поверхность микрочастицами металлического серебра (Псб-Ag).

Металлическое серебро на полимерную матрицу наносили из раствора диаммиаката гидроксида серебра, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, в водно-спиртовой смеси. Этот реактив готовили растворением оксида серебра, Ag_2O , осажденного щелочью из нитрата серебра, в водно-спиртовом растворе аммиака. Концентрацию серебра в пропитывающем растворе определяли осторожным выпариванием порции раствора диаммиаката при температуре $<100^\circ\text{C}$, при этом $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ разлагается с образованием металлического серебра. Чтобы нанести заданное количества серебра на матрицу, предварительно определяли удельный объем пор исходного полимера, $\nu_{\text{уд}}$: образец Псб-1 помещали в круглодонную колбу и при непрерывном встряхивании по каплям добавляли водно-спиртовую смесь до начала прилипания зерен сорбента к стенкам колбы. Этот момент означает предельное заполнение пор сорбента раствором. Величина $\nu_{\text{уд}}$ Псб-1 по результатам такого измерения составляет $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$. Далее порцию исходного полимера пропитывали водно-спиртовым раствором $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ определенной концентрации описанным выше способом. Затем образец подсушивали и прокаливали в течение 2-х часов при 150°C . При этом он приобретал черную окраску – цвет характерный для металлического мелкодисперсного Ag. Приготовленный таким образом композит Псб-Ag содержал 3% масс металлического серебра.

Размер частиц металла в образце Псб-Ag определяли рентгенографией. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Co-излучении. Расчет размеров частиц основан на анализе формы дифракционных линий. При расчете использовали формулу Селякова-Шеррера: $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$, где: λ - длина волны рентгеновского излучения, β - интегральная ширина линии, θ - угол Вульфа – Брэгга. Согласно этим измерениям диаметр наночастиц Ag составил 3 нм.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД, с детектором по теплопроводности. Условия опыта: газ-носитель – гелий, расход гелия ~ 30 мл/мин, детектор по теплопроводности, ток моста – 100 мА. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газ-носителя при температуре опыта в течение 2 час.

Таблица. Значения молярной массы, M , температуры кипения, T , дипольного момента μ^{20} , средней молекулярной поляризуемости, α , площадки, занимаемой молекулой в сорбционном слое, ω , сорбатов – молекулярных зондов.

Молекулярный зонд	M , моль/г	$T_{\text{кип}}$	μ^{20} , D	α , Å^3	ω , Å^2
н.гексан	86	68.74	0	11.9	51
н.гексен-1	84.1	63.5			51
бензол	78	80.1	0	10.4	40
вода	18	100	1.84	1.62	10.6
метанол	32	64.5	1.7	4.3	18
этанол	46	78.4	1.68	5.6	23.1
пропанол-1	60	117.5	1.63	9.5	34

В качестве сорбатов - индикаторов природы активных сорбционных центров, так называемых молекулярных зондов, использовали низкомолекулярные вещества, способные к разным типам межмолекулярных взаимодействий [2]: *n*-гексан, гексен-1, бензол, нормальные предельные одноатомные спирты $\text{C}_1\text{-C}_3$ и воду (таблица).

Для каждого сорбата в соответствии с [1] записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы размытых асимметричных пиков проводили плавную кривую l , которая является распределением: высота пика в максимуме, h , – время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа, τ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки, взятой на l , рассчитывали: концентрацию сорбата в сорбенте a , соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе p и изостерическую величину удерживаемого объема V по формулам: $a = b S_a / M g$, $p = b u h R T / M w$, $V = \tau w g$, где S_a – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой l до этой точки, b – отклик детектора для сорбата при скорости l , диаграммной ленты u , M – молярная масса сорбата, g – масса образца в колонке, R – универсальная газовая постоянная, T – температура опыта, w – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта [3].

Из этих данных рассчитывали изотермы сорбции, $a(p)$, [3], зависимости изостерической величины удерживаемого объема от концентрации сорбата в сорбенте, $V(a)$, и $\ln V(n)$, где n – число атомов углерода в молекуле гомолога. Изотермы сорбции обрабатывали по уравнению Ленгмюра [3,4] и рассчитывали величину a_m , плотность монослоя, которую в данном случае рассматривали как удельную плотность первичных сорбционных комплексов.

Результаты и обсуждение

Полисорб-1 – крупнопористый жесткоцепной сополимер стирола и дивинилбензола [5,6], удельная поверхность – 200-250 м²/г, средний диаметр пор – 130 Å, температурный предел использования – 250⁰С. Полисорб-1 – очень слабоспецифически сорбирующий материал. Основной вид взаимодействия сорбатов с этим полимером – физическая адсорбция за счет неспецифических дисперсионных сил, величину которых определяют полярность, α , молярная масса, M , температура кипения, T . При этом имеет место возможность проявления специфического взаимодействия, определяемого величиной дипольного момента μ , между молекулами полярных и ароматических веществ с π -электронами ароматических ядер и остаточных двойных связей. Кроме того, есть сведения о том, что в полимерных сорбентах такого типа возможно присутствие ионов металла и примесных кислотных центров, наличие которых связывают со следами катализатора, оставшегося в полимере и представляющего собой ангидрид кислоты. Содержание таких центров незначительно, они занимают не более ~1% поверхности, и полярность поверхности Полисорба-1, оцениваемая по коэффициентам Роршайдера, составляет 7% [7]. Некоторые авторы допускают возможность абсорбции, растворения сорбатов в объеме полимера при высоких температурах [5]. Образец, импрегнированный серебром, содержит еще и наночастицы металлического серебра.

Уже в процессе опытов было отмечено изменение последовательности элюирования молекулярных зондов из колонки с модифицированным полимером по сравнению с исходным. Порядок выхода сорбатов из колонки с образцом Псб-1: вода – метанол – этанол – пропанол-1 - н.гексан - гексен-1- бензол (рис.1), из колонки с образцом Псб-Аг: вода-метанол-этанол- н.гексан- пропанол-1- бензол (рис.2).

Исходный полимер Псб-1 удерживает полярные соединения гораздо слабее неполярных, вода практически не сорбируется. Кривые распределения $h-\tau$ (рис.1), а также зависимости $V(a)$ и изотермы сорбции (рис.4 и 5) гексена-1 лишь немного

превышают таковые для *n*.гексана, близкого ему по поляризуемости и геометрии. Таким образом, в сорбции алкена специфичность поверхности исходным полисорбтом практически не проявляется.

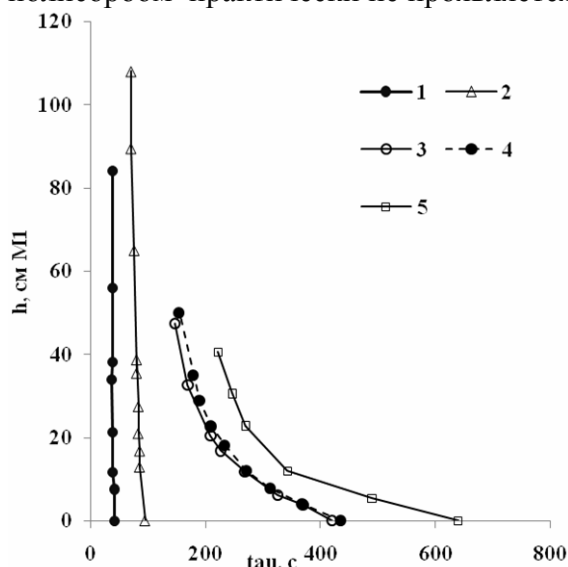


Рис. 1. Зависимость h - τ воды (1), этанола (2), *n*.гексана (3), гексена (4) бензола (5) для полимера Псб-1 при 117⁰С

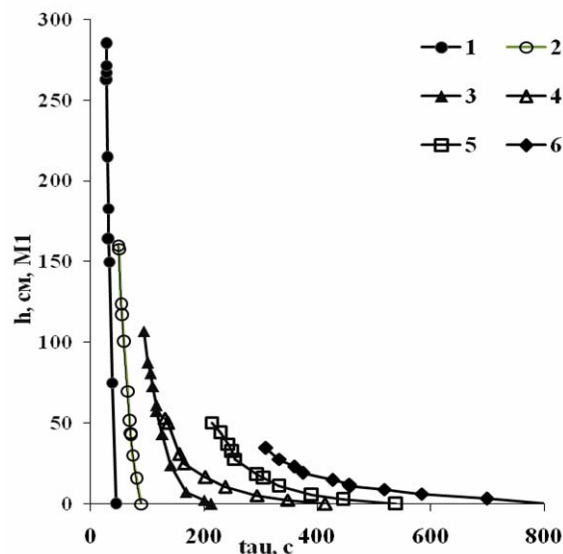


Рис. 2. Зависимость h - τ воды (1), метанола (2), этанола (3), *n*.гексана (4), пропанола-1 (5), бензола (6) для полимера Псб-Аг при 105⁰С

Из колонки с модифицированным полимером, так же как и из колонки с исходным, раньше других молекулярных зондов выходит вода, но при одних и тех же условиях время удерживания воды на Псб-1 почти в два раза меньше такового для Псб-Аг. Гомологи ряда предельных одноатомных первичных спиртов (метанол – этанол – пропанол-1), на модифицированном образце также как и на матрице, удерживаются значительно сильнее более полярной воды и элюируются в порядке увеличения поляризуемости α , но при этом удерживаются сильнее, чем на исходном образце (рис.4 и 5). Если на Полисорбе-1 пропанол-1 удерживается гораздо слабее *n*.гексана, то на образце Псб-Аг кривая распределения h - τ этого спирта располагается между таковыми *n*.гексана и бензола (рис.1 и 2).

Следовательно, на модифицированном серебром полимере удерживание сорбатов так же определяют в первую очередь неспецифические дисперсионные силы, но при этом с внесением наночастиц серебра в полимер на его поверхности появляются центры, способные к специфическим взаимодействиям с полярными сорбатами.

Образец с серебром, в отличие от исходного, удерживает гексен-1 уже значительно сильнее *n*.гексана (рис.3 и 4). При этом модифицированный серебром полимер проявил каталитическую активность в реакции изомеризации алкена - миграции кратной связи из α - в β - положение по углерод – углеродной цепи, и гексену на выходе из колонки соответствовали три элюативные кривые, по числу изомеров. Изомеры выходили из колонки с хорошим разделением в следующем порядке: *цис*-гексен-3 \rightarrow *транс*-гексен-3 \rightarrow гексен-1. Известно, что катализатором реакции изомеризации алкенов являются кислотные группы [8]. Они могли появиться на поверхности полимера в процессе нанесения микрочастиц серебра за счет окисления остаточных двойных связей, а так же как результат поляризации сорбированной воды металлическим серебром.

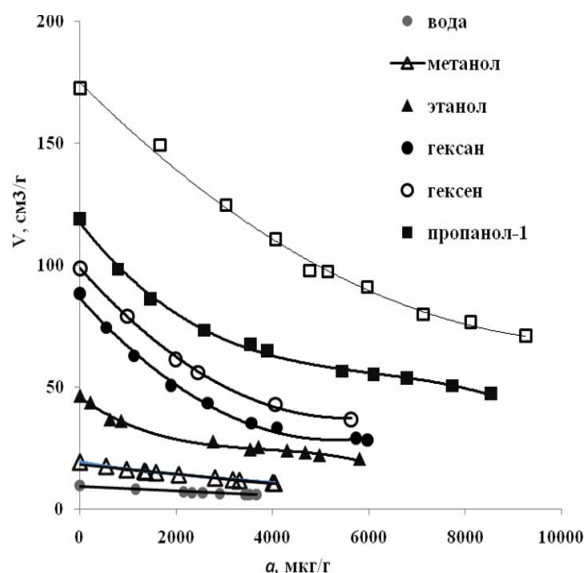


Рис.3. Зависимость $V(a)$ воды, углеводов и спиртов на образце Псб-Ag при 105°C.

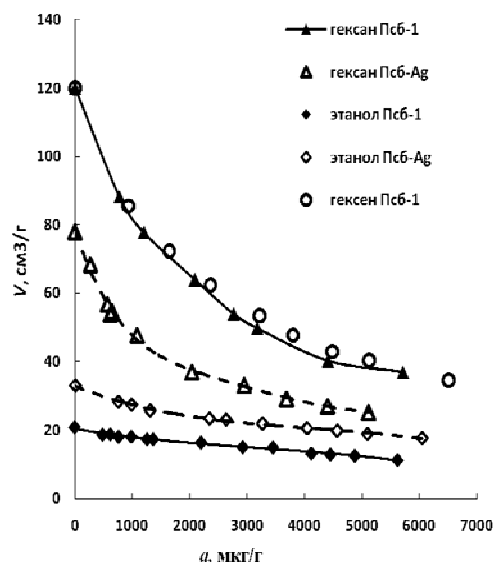


Рис.4. Зависимость $V(a)$ n-гексана, гексена-1 и этанола на образцах Псб-1 и Псб-Ag при 117°C

Очевидно, что именно эти центры ответственны за специфическую сорбцию полярных веществ на полимере с серебром.

И изотермы, и зависимости $V(a)$ спиртов и воды для модифицированного серебром образца Псб-Ag располагаются гораздо выше таковых для исходного Псб-1 (рис.4 и 5). Характер зависимости $V(a)$ воды и спиртов для Псб-Ag сходен: наиболее сильное удерживание имеет место при самых малых степенях заполнения a за счет сорбции на наиболее активных центрах (рис.3 и 4), далее в процесс сорбции включаются менее активные центры и удерживание падает. Затем быстро, задолго до заполнения поверхности падение $V(a)$ замедляется. Это связано с тем, что начинает проявляться взаимодействие сорбат-сорбат. Такой ход зависимости $V(a)$ указывает на то, что при сорбции происходит не равномерное заполнение поверхности, а на изолированных участках, с образованием и ростом в местах первичных сорбционных комплексов многослойных кластеров. Последующее увеличение скорости падения значений $V(a)$ происходит, когда на поверхности образуется многослойный кластер, и сорбция происходит на его выпуклой поверхности. Такой вид $V(a)$ наиболее ярко выражен для этанола и пропанола.

Если допустить, что взаимодействие сорбат-сорбат начинает проявляться, когда заполнен первый слой кластера и начинается образование следующих слоев, то концентрация сорбата в этой точке должна соответствовать концентрации первичных сорбционных комплексов или концентрации поверхностных активных центров, на которых происходит сорбция полярных веществ, a_m . С учетом величины площадки, которую занимает молекула спирта в сорбционном слое [9] на часть сорбционной поверхности, занимаемую полярными сорбционными центрами приходится ~ 10 из $250 \text{ м}^2/\text{г}$, определенной по низкотемпературной адсорбции азота

Линейность зависимости $\ln V(n)$ для гомологических рядов указывает, как известно [6], на тождественный характер механизма сорбции гомологов. И для исходного полимера и для модифицированного зависимость $\ln V(n)$ спиртов была линейной только для $a \rightarrow 0$, для больших степеней заполнения линейность не выполнялась.

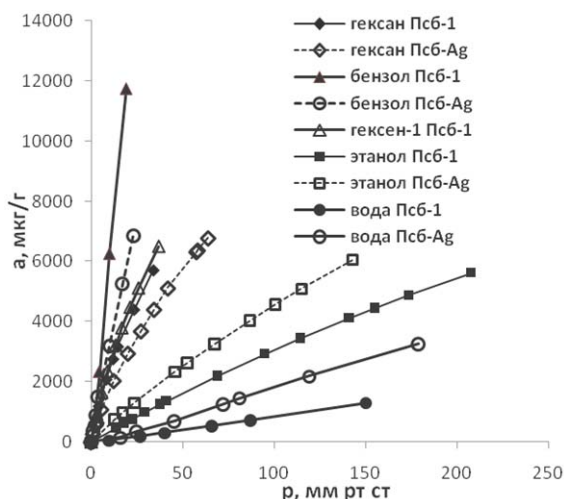


Рис.5. Изотермы сорбции воды, этанола, н.гексана, гексена-1 и бензола на образцах Псб-1 и Псб-Аг при 117°С.

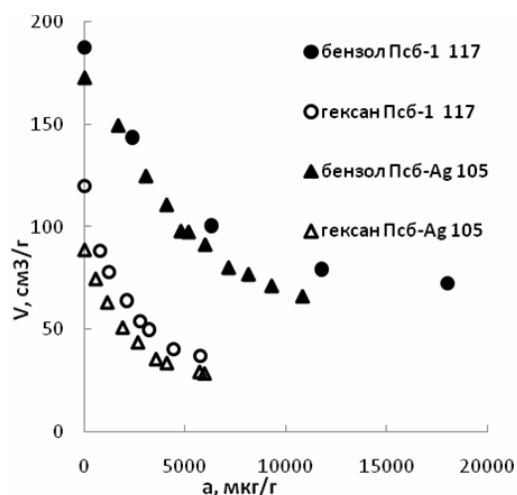


Рис.6. Зависимость $V(a)$ н.гексана и бензола на образцах Псб-1 и Псб-Аг при 105 и 117°С.

Изотермы сорбции воды и спиртов на образце Псб-Аг выпуклы к оси концентраций, их в начальной области хорошо описывает уравнение Ленгмюра. Величина a_m , определенная из уравнения Ленгмюра, представленного в координатах $(1/a)-(1/p)$, несколько превышает значение a_m , оцененное из $V(a)$. Для этанола и пропанола-1 при 105°С она близка и составляет 220 и 260 мкмоль/г, а для метанола она гораздо выше – 420 мкмоль/г.

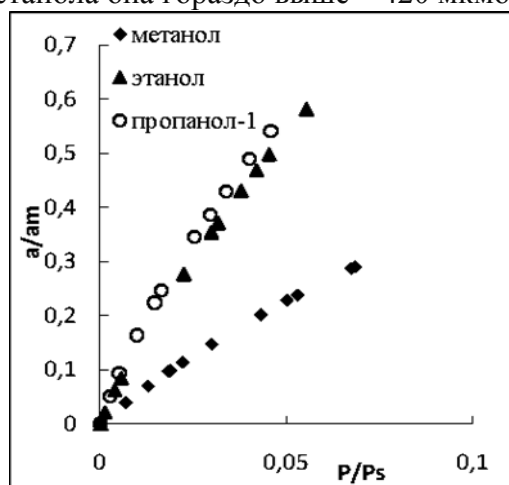


Рис.7. Изотермы сорбции спиртов C_2-C_3 и метанола на образце Псб-Аг при 105°С

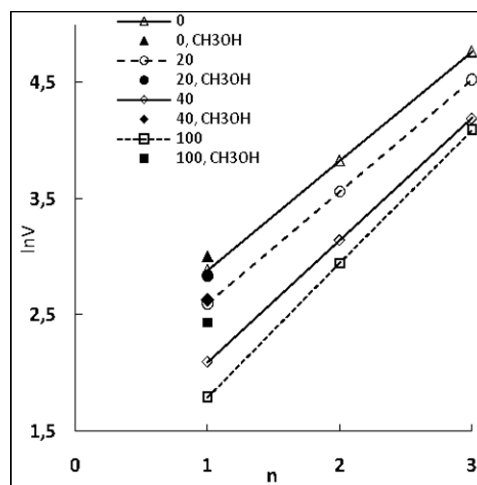


Рис.8. Зависимость $\ln V(n)$ для спиртов на образце Псб-Аг при 105°С

Если представить изотермы сорбции спиртов в координатах $(a/a_m) - (p/p_s)$, то эти кривые для этанола и пропанола-1 практически совпадают, а метанол из гомологического ряда выпадает. Его изотерма не совпадает с общей (рис.7), характер зависимости $V(a)$ более сходен с таковым для воды, а его значения $\ln V$ (на рис.8 они обозначены символами со сплошной черной заливкой) для всех степеней заполнения значительно превышают таковые, рассчитанные по линейной зависимости $\ln V(n)$ более тяжелых гомологов. Это – результат существенного различия в механизмах сорбции. Если этанол и пропанол -1 удерживаются полимером только за счет адсорбции, то метанол может растворяться в объеме модифицированного образца.

Алканы сорбируются ароматическим исходным сополимером только за счет неспецифических дисперсионных сил, силы эти в данном случае очень значительны, и *n*-гексан удерживается полимером очень сильно. Изотермы сорбции бензола располагаются значительно выше изотерм *n*-гексана, близкого ему по молярной массе и поляризуемости, и кривые $V(a)$ бензола также находятся выше таковых *n*-гексана (рис. 5 и 6). Это можно объяснить взаимодействием с π -электронами ароматического сополимера и более выгодной ориентацией плоских молекул бензола относительно его поверхности. Имеет место существенное отличие вида кривой $V(a)$ для углеводородов от вида этой кривой для спиртов. Удерживание углеводородов также наибольшее для самых малых объемов проб, далее с ростом a за счет включения в процесс сорбции менее активных центров значения V падают до некоторого уровня, а дальнейшего увеличения скорости падения, которое указывает на образование «капли», не наблюдается. Из этого следует, что заполнение поверхности полимера углеводородами происходит более равномерно, сорбирующая поверхность для *n*-гексана и бензола больше и она более однородна, чем для полярных веществ.

Ранее было показано [2], что в неполярных молекулах при адсорбции на проводниках, металлах, углероде, возникают большие наведенные дипольные моменты за счет поляризации адсорбированных молекул полем двойного электрического слоя, образованного свободными электронами поверхности проводника и соответствующим внутренним положительным зарядом. В [10,11] установлено, что нанесение микрочастиц серебра на кремнеземную матрицу вызывает резкое увеличение сорбции неполярных алканов за счет неспецифических электростатических индукционных сил. Нанесение микрочастиц металлического серебра на полимерную матрицу, напротив, вызвало значительное уменьшение удерживания и сорбции углеводородов, *n*-гексана и бензола (рис.4,5 и 6). При этом характер изотерм и зависимости $V(a)$ и соотношение и удерживания и сорбции между *n*-гексаном и бензолом для исходного образца Псб-1 и модифицированного серебром Псб-Ag сходны. Очевидно, что механизм сорбции углеводородов на обоих образцах одинаков, но модифицирование поверхности полимера металлом вызывает значительное уменьшение его удельной поверхности за счет того, что наночастицы серебра стягивают, схлопывают поры полисорба, являющегося по своей природе углеводородом, несущим в своей структуре ароматические ядра.

Важным обстоятельством при эксплуатации композитов является стабильность частиц армирующего компонента. Изотермы сорбции и зависимости $V(a)$ воды, спиртов и углеводородов для образца Псб-Ag, измеренные после эксплуатации и хранения в течение нескольких месяцев полностью совпадали с исходными. Следовательно, предлагаемый в работе способ нанесения частиц металлического серебра на пористую полимерную матрицу позволяет получить стабильные частицы серебра.

Заключение

Модифицирование поверхности сополимера стирола с дивинилбензолом Полисорба-1 наночастицами серебра увеличивает сорбцию полярных веществ, воды и спиртов, и уменьшает сорбцию неполярных, *n*-гексана и бензола. Кроме того, армированный серебром полимер проявляет каталитическую активность по отношению к алкеном в реакции изомеризации кратной связи.

Показано, что при нанесении наночастиц серебра на поверхности полимера появляются кислотные центры, являющиеся центрами специфической сорбции и катализа.

Серебро, обладающее способностью вызывать появление в неполярных веществах значительные по величине дипольные моменты, уменьшают поверхность полимера, являющегося по своей природе углеводородом, за счет схлопывания пор.

Предлагаемый в работе способ нанесения микрочастиц металлического серебра обеспечивает их стабильность в процессе эксплуатации и хранения в течение длительного времени.

Список литературы

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. "Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии".// *Высокомолекулярные соединения*. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Под ред. ч.-к. АН СССР К.В.Чмутова. М.: Мир, 1970. С. 225.
3. Крейчи, М. Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С.206
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. С.368.
5. Сакодынский К.И., Панина Л.И. «Полимерные сорбенты для газовой хроматографии». М.:Наука, 1977.
6. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М. Химия, 1978. С.75.
7. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С.216.
8. Робертс Д.Д., Кассерио М.К. Основы органической химии. Т.1. М.: Мир, 1981. С.268.
9. McClellan R.L., Hamberger H.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surface.//*J.Colloid Interface Sci*. 1967. V.23. P.577-599
10. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.1. С.147-153.
11. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. Изостерические теплоты сорбции углеводородов, спиртов и воды на кремнеземе, импрегнированном серебром // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.3. С.399-407.

Котельникова Татьяна Александровна - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, тел. (095) 529-51-29,

Кузнецов Борис Васильевич - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва

Муравьева Галина Петровна - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета

Kotelnikova Tatyana A. - the senior scientific employee, faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V, Lomonosov, Moscow

Kuznezov Boris V. - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V, Lomonosov, Moscow

Muraveva Galina P. - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov, Moscow

им. М.В. Ломоносова, Москва

Морева Анна Андреевна - младший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Moreva Anna A. - the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V. Lomonosov, Moscow