



УДК 544.543

Адсорбционные и термодинамические свойства пористого полимера, модифицированного мицеллярными наночастицами серебра

Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Сухарева Д.А.

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 14.02.2012 г.

Аннотация

Исследованы сорбционные свойства пористого полимера Dowex L-285, модифицированного мицеллярными наночастицами серебра. Получены значения удельных удерживаемых объемов, рассчитаны термодинамические характеристики сорбции. Установлено, что в результате модифицирования поверхность полимера становится полярной, способной к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов. Показано, что длительное использование существенно влияет на свойства полученного адсорбента. Предложен механизм адсорбции мицелл с наночастицами серебра на поверхность полимерного адсорбента. Установлено, что прогрев при температуре 400 °С приводит к деструкции мицелл и дальнейшему повышению сродства адсорбента к молекулам спиртов.

Ключевые слова: пористый полимер, мицеллярные наночастицы серебра, адсорбция, удельный удерживаемый объем, термодинамические функции сорбции, полярность

Sorption properties of porous polymer Dowex L-285, modified by micellar nanoparticles of silver, were investigated. Net retention volumes were obtained, thermodynamic functions of sorption were calculated. It is determined, that as a result of modification polymer surface became polar, with capability to donor-acceptor interactions with alcohols. It is shown, that long using of obtained adsorbent have considerable influence for adsorbent properties. Mechanism of micellar nanoparticles of silver adsorption on the polymer adsorbent surface was suggested. It is determined, that temperature heating on 400 °C lead to micelle destruction and subsequent increasing of adsorbent affinity with alcohols.

Key words: porous polymer, micellar nanoparticles of silver, adsorption, net retention volume, thermodynamic functions of sorption, polarity

Введение

Наночастицы металлов являются новым типом ультрадисперсных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Получаемые в обратных мицеллах радиохимически с помощью использования сильных восстановителей [1], наночастицы металлов обладают собственным спектром [2-3], а также стабильны во времени и под действием кислот и щелочей. Наночастицы металлов привлекают интерес исследователей как перспективные катализаторы различных процессов [4], в частности, как катализаторы для водородно-воздушных топливных элементов [5]. Отдельный интерес представляет исследование способности наночастиц металлов к

межмолекулярным взаимодействиям с веществами различной природы. Для исследования такого рода взаимодействий наночастицы металлов могут быть нанесены на уже изученные сорбенты, и исследованы методом обращённой газовой хроматографии. Ранее были исследованы свойства силикагелей, модифицированных мицеллярными наночастицами серебра и палладия [6-7]. В настоящей работе исследовано влияние модифицирования мицеллярными наночастицами серебра на адсорбционные и термодинамические свойства пористого полимерного сорбента Dowex L-285.

Эксперимент

Наночастицы серебра были синтезированы в обратных мицеллах АОТ (бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) [1], со степенью гидратации $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 8.0$, и растворены в изо-октане. В качестве матрицы для модифицирования был выбран изученный ранее [8] пористый полимер Dowex L-285 (Dow Chemical), представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 800 м²/г и средним размером пор 25 Å. Нанесение наночастиц осуществлялось следующим образом: к 1,5 г. полимера приливали 1 мл мицеллярного раствора наночастиц в изо-октане, и 25 мл изо-октана. Степень модифицирования контролировалась спектрофотометрически при 440 нм. По истечении двух часов оптическая плотность раствора падала до нуля, что свидетельствовало о практически полной адсорбции мицелл на поверхность пористого полимера.

Исследование проводилось на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором на колонке 500*3 мм. Скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин.

Исследования адсорбционных и термодинамических свойств модифицированного наночастицами сорбента осуществлялись в виде четырёх серий независимых измерений.

I серия: сорбент прогревался в токе азота при 200 °С в течение 10 часов, затем были измерены удельные удерживаемые объёмы в диапазоне 170-200 °С.

II серия: сорбент прогревался в токе азота при 200 °С в течение 500 часов, затем также были измерены удерживаемые объёмы в диапазоне 170-200 °С.

III серия: колонка с новым сорбентом прогревалась при температуре 300 °С в течение 10 часов. Далее были проведены аналогичные предыдущим сериям измерения.

IV серия: сорбент прогревался при температуре 400 °С в течение 10 минут. Выбор времени прогрева был обусловлен предотвращением деструкции полимера. Затем также были измерены удерживаемые объёмы.

В качестве тест-сорбатов были выбраны вещества, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Объём вводимого вещества составлял от 0,02 до 0,4 мкл. В качестве параметров удерживания, пропорциональных константам Генри, были использованы экстраполированные на нулевую концентрацию сорбата в газовой фазе удельные удерживаемые объёмы (V_e). Из зависимости $\ln V_e$ от $1/T$ по уравнению:

$$\ln V_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} \quad (1)$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$) и энтропии адсорбции ($-\Delta S$), кДж/моль и Дж/моль*К соответственно.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены значения экстраполированных удельных удерживаемых объемов при 200 °С и термодинамических функций адсорбции для модифицированного наночастицами серебра пористого полимера I, II и III серий измерений, в сравнении с немодифицированным образцом. Как следует из таблицы, параметры удерживания в серии I незначительно отличаются от таковых на немодифицированном образце.

Таблица 1. Экстраполированные удерживаемые объемы при 200 С (V_e^{200}), мл/г, мольные изменения внутренней энергии ($-dU$), кДж/моль и энтропии ($-dS$), Дж/моль*К, адсорбции и коэффициенты линейной корреляции (r) для модифицированного наночастицами серебра пористого полимера (серия 1 и 2) и немодифицированного образца

адсорбент/адсорбат		гексан	гептан	этанол	н-пропанол	н-бутанол
I серия	V_e^{200} , мл/г	172.5	499.4	19.5	79.3	243.2
	$-dU$, кДж/моль	62.4	68.0	63.0	59.4	63.8
	$-dS$, Дж/моль*К	89.2	92.1	108.0	89.0	89.2
	r	0.9993	0.9979	0.9955	0.9973	0.9955
II серия	V_e^{200} , мл/г	223.9	474.3	59.4	149.7	423.3
	$-dU$, кДж/моль	56.9	68.6	61.0	62.3	65.6
	$-dS$, Дж/моль*К	75.2	93.8	96.6	74.8	88.2
	r	0.9782	0.9977	0.9902	0.9924	0.9951
III серия	V_e^{200} , мл/г	-	-	17,7	18,9	50,2
	$-dU$, кДж/моль	-	-	61.2	59.6	62.0
	$-dS$, Дж/моль*К	-	-	111.1	101.3	98.0
	r	-	-	0.9859	0.9895	0.9852
исходный образец	V_e^{200} , мл/г	161.4	427.1	26.4	78.7	194.8
	$-dU$, кДж/моль	46.3	58.8	42.6	45.6	58.6
	$-dS$, Дж/моль*К	55.5	74.0	62.6	60.3	79.8
	r	0.9999	0.9987	0.9974	0.9995	0.9997

Исключение составляют более высококипящие гептан и н-бутанол, для которых наблюдается небольшой рост. В то же время, для мольных изменений внутренней энергии и энтропии заметно отличие значений в первой серии измерений от исходного полимера. Для спиртов наблюдается рост $-dU$ от 5 кДж/моль для н-бутанола до 20 кДж/моль для этанола. Для неполярных молекул алканов также наблюдается рост значений $-dU$ на 14 кДж/моль для гексана и 10 кДж/моль для гептана.

Важно отметить, что термодинамические функции адсорбции этанола, н-пропанола и н-бутанола в первой серии измерений близки, в то время как на исходном полимере они возрастают с увеличением атомов углерода. Это свидетельствует о наличии значительных донорно-акцепторных взаимодействий

между наночастицами серебра и молекулами спиртов. Рост термодинамических функций адсорбции для алканов, по всей вероятности, обеспечивается за счёт сильных индукционных взаимодействий с наночастицами.

После длительного прогрева сорбента с нанесёнными мицеллярными наночастицами заметно существенное повышение удерживаемых объёмов для спиртов, в то время как значения $-ΔU$ остаются без изменений. При этом $-dS$ несколько снижается. Можно сделать вывод, что в результате длительного прогрева природа специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбент – адсорбат, остаётся без изменений, однако мицеллы с наночастицами серебра, вероятно, изменяют своё распределение на поверхности сорбента во времени. Ранее был установлен факт [3], что мицеллярные наночастицы могут быть элюированы в режиме обращено-фазовой ВЭЖХ, то есть, их адсорбция на поверхность является обратимой. Вероятно, в результате длительного прогрева наблюдается аналогичный эффект: мицеллярные наночастицы частично десорбируются и адсорбируются вновь, создавая в колонке концентрационные зоны. Адсорбция на таких зонах будет менее упорядочена, чем на поверхности с равномерно нанесёнными наночастицами, что приводит к меньшей $-dS$ и повышению параметров удерживания.

Прогрев колонки при 300 °С не привёл к существенному изменению термодинамики адсорбции по отношению к I серии. Заметно, что значения $-dU$ на модифицированном наночастицами серебра сорбенте практически одинаковы для всех спиртов. Это говорит о том, что $-dU$ для данных спиртов определяется только донорно-акцепторным взаимодействием между гидроксильными группами и атомами серебра.

Всё вышесказанное свидетельствует о доступности наночастиц серебра для взаимодействия с молекулами адсорбатов, причём количество активных центров на поверхности с повышением температуры кондиционирования видимо становится больше. Однако, как было показано выше, происходит перераспределение наночастиц на поверхности. Это возможно только в случае, когда наночастица находится внутри мицеллы. Как было установлено [9], наночастицы вне мицелл не могут быть десорбированы равно как в чём-либо растворены. Следовательно, несмотря на доступность для адсорбатов, наночастица находится в мицелле. Это расходится с полученными ранее данными [6-7] для системы силикагель-мицеллярная наночастица, по которым при приближении к поверхности силикагеля происходит перестройка мицеллы, частицы серебра взаимодействуют с активным центром поверхности, а мицеллообразующее вещество располагается на поверхности наночастицы, образуя «щётку» из углеводородных радикалов. При этом наночастица не будет доступна для молекул тест-веществ и поверхность становится менее полярной [6-7]. Такое расхождение объясняется полярностью матричного сорбента. При адсорбции мицелл серебра на поверхность полярного силикагеля высокополярная наночастица серебра будет вступать во взаимодействие с гидроксильными группами, что приводит к описанному в [6] механизму адсорбции.

При адсорбции мицелл серебра на пористый полимерный сорбент, являющийся менее полярным, и не имеющий гидроксильных групп, с поверхностью полимера будут взаимодействовать неполярные углеводородные радикалы. При этом мицелла, вероятно, частично разрушается, и наночастица становится доступной для адсорбции (рис. 1). Данный механизм соотносится со всеми ранее описанными явлениями.

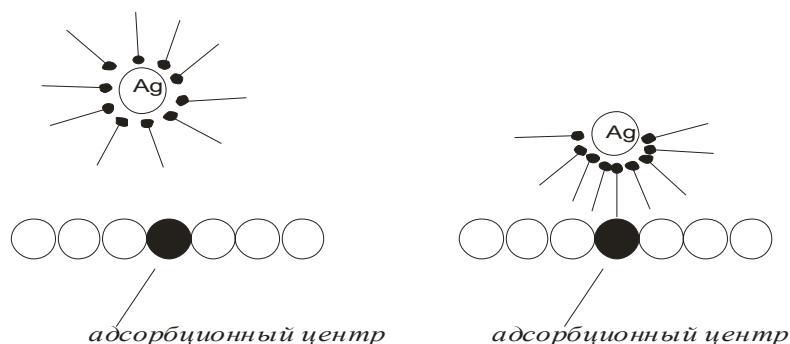


Рис. 1. Адсорбция наночастицы серебра на адсорбционном центре поверхности пористого полимера

Таблица 2. Удельные удерживаемые объёмы при 200 °С (V_e^{200}), мл/г, а также термодинамические функции адсорбции на модифицированном наночастицами серебра пористом полимере в IV серии измерений, в сравнении с исходным образцом

адсорбат	модифицированный Ag				немодифицированный			
	V_e^{200} , мл/г	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль*К	Γ	V_e^{200} , мл/г	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль*К	Γ
этанол	16.3	91.8	169.6	0.9621	26.4	42.6	62.6	0.9974
н-пропанол	71.0	72.9	118.3	0.9823	78.7	45.6	60.3	0.9995
изо-пропанол	44.8	78.1	133.3	0.9903	59.7	43.8	58.7	0.9995
н-бутанол	235.1	68.6	99.5	0.9955	194.8	58.6	79.8	0.9997
изо-бутанол	198.5	50.4	62.7	0.9715	171.1	50.0	63.0	0.9986
гексан	161.2	45.2	55.1	0.9845	161.4	46.3	55.5	0.9999
гептан	447.0	57.9	73.6	0.9993	427.1	58.8	74.0	0.9987
октан	1002.9	76.8	105.1	0.9969	969.9	68.6	87.6	0.9987
нонан	2421.3	95.2	136.4	0.9995	2304.3	-	-	-
бензол	158.0	42.2	47.5	0.9999	181.1	45.6	53.2	0.9999
циклогексан	172.6	51.1	65.4	0.9943	184.1	43.2	48.3	0.9939

Результаты измерений в четвёртой серии в сравнении с исходным полимером приведены в Табл. 2. Как видно из полученных данных, если удельные удерживаемые объёмы аналогичны таковым в серии I, то значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$ значительно отличаются и от серий I-III, и от исходного полимера. Как для нормальных, так и для изо-спиртов наблюдается падение энергии адсорбции с увеличением количества атомов углерода в гомологическом ряду. Наблюдается зависимость термодинамических функций сорбции не от поляризуемости, а от дипольного момента, наибольшего для этанола и наименьшего для н- и изо-бутанола. В то же время, для н-алканов значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$ снижаются по сравнению с I серией, вероятно, вследствие частичной деструкции полимера.

Высокие значения термодинамических функций адсорбции для спиртов и обращение зависимости энергии адсорбции от числа атомов углерода свидетельствует о структурных изменениях на поверхности адсорбента. По всей вероятности, при достаточно высоких температурах (400 °С) происходит разрушение мицеллы, и на поверхности полимера остаются металлические наночастицы (рис. 2).

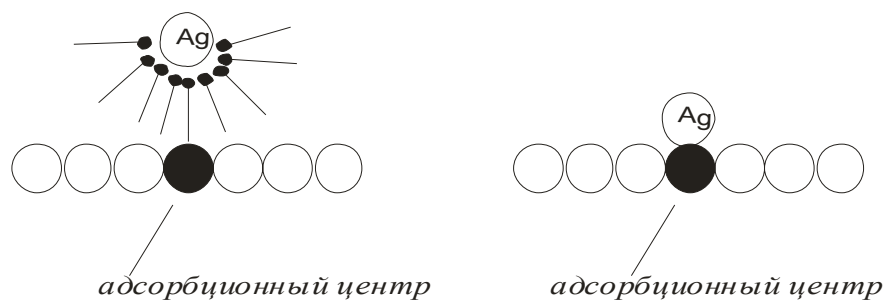


Рис. 2. Выгорание мицеллы при прогреве до 400 °С

Заключение

Установлено, что механизм адсорбции мицеллярных наночастиц серебра на пористом полимере отличается от такового на силикагеле. Модифицирование пористого полимера приводит к образованию полярной поверхности с доступными для адсорбатов наночастицами серебра, которые способны к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов. Показано, что для ряда спиртов C_2-C_4 углеводородный радикал практически не влияет на $-\Delta U$.

В результате длительной работы колонки мицеллы наночастиц способны к перегруппировке на поверхности полимера. Прогрев до 400 °С приводит к деструкции мицелл вследствие чего наночастицы серебра становятся более доступны для молекул спиртов, и $-\Delta U$ последних показывает обратную зависимость от поляризуемости.

*Авторы выражают благодарность профессору
Ревиной Александре Анатольевне за предоставленные образцы наночастиц.*

Список литературы

- 1.Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268
- 2.Ларионов О.Г., Волков А.А., Ревина А.А., Беякова Л.Д., Коломиец Л.Н. Использование метода ВЭЖХ для исследования обратно-мицеллярного раствора наночастиц никеля // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 5. с. 729-735
- 3.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Беякова Л.Д., Кезиков А.Н. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. с. 265-272
- 4.Яштулов Н.А., Ревина А.А., Флид В.Р. Механизм каталитического восстановления кислорода в присутствии наночастиц платины и серебра // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. Т. 59. № 8. с. 1456-1461
- 5.Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование нанокompозитных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. Т. 59. № 8. с. 1450-1455
- 6.Беякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г. и др. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой

хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. с. 98-105

7. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезёма, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 5. с. 713-772

8. Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex L-285 методом обращённой газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. №3. с. 419-426

9. Ларионов О.Г., Волков А.А. Жидкостная хроматография мицеллярных растворов наночастиц металлов. Тезисы Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». 2010. Дзержинск. с. 51

Гуськов Владимир Юрьевич – аспирант, химический факультет, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 273-67-21, Уфа

Кудашева Флорида Хусайновна – заведующая кафедрой аналитической химии, д.х.н., проф., Башкирский государственный университет, Уфа

Сухарева Дарья Александровна – студентка, химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

Guskov Vladimir Yu. – post-graduated student, Bashkir State University, Ufa, E-mail: guscov@mail.ru

Kudasheva Florida K. – professor, Bashkir State University, Ufa, E-mail: KudashevaFKh@mail.ru

Sukhareva Darya A. – student, Bashkir State University, Ufa