



УДК 541.6+ 544.77

Особенности сорбционных свойств модифицированных полимерных пленок на основе поливинилового спирта

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда

Поступила в редакцию 11.07.2011 г.

Аннотация

В статье представлены данные по изучению сорбционной емкости полимерных пленок по отношению к парам воды над водой и насыщенными растворами неорганических электролитов. Установлено, что обработка электрическим переменным током существенно увеличивает степень сорбции. Дана количественная оценка параметров сорбции. Приведены кинетические параметры сорбции.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, пленка, наночастицы серебра, неорганические электролиты, сорбционная емкость, кинетика сорбции

The article presents data on the sorption capacity of polymer films with respect to water vapor over water and saturated solutions of inorganic electrolytes. It is established that the processing of electric alternating current significantly increases the degree of sorption. A quantitative estimation of the sorption parameters was present. It was shown the kinetic parameters of sorption.

Keywords: polyvinyl alcohol, film, silver nanoparticles, inorganic electrolytes, sorption capacity, sorption kinetics

Введение

Исследование равновесия, кинетики и динамики сорбции на полимерных сорбентах актуально в теоретическом плане с точки зрения изучения закономерностей взаимодействия воды и водных растворов с сетчатыми полимерными системами. В работах [1-4] изучаются процессы надмолекулярной организации в структуре полимеров, интенсивность взаимодействия молекул воды и других низкомолекулярных веществ с макромолекулами.

К классу сорбентов относятся и водорастворимые полимеры [5-6], в частности поливиниловый спирт [7], гидрогели и пленки на основе которых характеризуются определенной степенью сорбционной емкости. Модифицирование пленок путем внедрения в их структуру и состав, например, наночастиц различных цветных и благородных металлов, отражается на сорбционных характеристиках [8].

Целью настоящего исследования являлась оценка сорбционных свойств серебросодержащих органо-неорганических пленок, полученных на основе наночастиц серебра и поливинилового спирта.

Теоретическая часть

Необходимо отметить, что сорбционная емкость полимерных материалов может изменяться при введении в систему дополнительных агентов; в некоторых случаях в результате модификации полимера расширяются «влагоудерживающие» полости полимерной сетки, что отражается на качественных и количественных характеристиках сорбции материала [9]. Однако, во всех исследованиях по определению характеристик сорбции воды поливиниловым спиртом авторы не учитывали степень кристалличности (аморфности) структуры ПВС. В тоже время коллективом [10-11] была опубликована статья, в которой приводились результаты комплексного исследования сорбции воды ПВС с применением различных структурно-морфологических методов исследования.

Также авторами работы [12] был исследован процесс сорбции материала на основе поливинилового спирта с содержанием наночастиц золота, установлено, что присутствие золота нанометровых размеров увеличивает сорбцию. Однако, известно, золото по сравнению с серебром более инертно и обладает меньшей активностью, в связи с этим существует мнение [8], что использование серебра более результативно в плане усиления различного рода эффектов.

Эксперимент

Сорбенты получали путем сушки органо-неорганических гидрогелей, полученных по методике [12], концентрация ПВС составляла 8%, концентрация исходного раствора нитрата серебра 10^{-3} моль/л. В качестве восстановителя был использован свежеприготовленный цитрат натрия. Смесь заливали в чашки Петри и в чуть приоткрытом виде сушили в течение 10 сут. при комнатной температуре. Толщина пленок составляла $\approx 0,03$ мм. Образцы пленок хранили в эксикаторах с серной кислотой.

ИК-спектры твердых пленок получали с помощью ИК-спектрометра Thermo Nicolet Avatar 360, УФ-спектры получали с помощью УФ-спектрометра UV-1800 Series.

Процессы сорбции паров воды и разных насыщенных растворов электролитов образцами полимерных пленок изучали при разных величинах относительной влажности среды. Перед началом исследований образцы выдерживали 3 часа в суховоздушном шкафу при температуре $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, затем их переносили в эксикатор с серной кислотой. Образцы с массой $m=0,01$ г помещали в эксикаторы, наполненные насыщенным раствором неорганических солей. В табл. 1 приведены численные значения давления паров воды p и относительной влажности над насыщенными растворами солей, и их смесей.

Изменение массы образцов пленки фиксировали гравиметрически: в первые сутки 5 раз (первоначально через 1 ч с момента начала опыта, затем через 2, 3, 4, 5 часов соответственно), а далее – 1 раз в сутки. Опыт проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Температура растворения пленок в воде составляет $\approx 49,3^{\circ}\text{C}$.

Степень набухания вычисляли по стандартному уравнению, по этим данным строили кинетические кривые сорбции паров воды. Достоверность результатов подтверждается проведением 3 параллельных измерений, разброс данных составил $\pm 3\%$. Расчет кинетических параметров сорбции проводили по стандартной методике [14].

Таблица 1 Давление паров воды (p) и относительная влажность (p/p_s) над насыщенными растворами солей при 20°C [12-13]

Электролит	p, мм.рт.ст.	p/p _s , %
Na ₂ SO ₄	16.10	93.00
NaCl	13.63	77.60
NaNO ₃	13.53	77.10
K ₂ SO ₄	17.90	98.50
KNO ₃	15.21	92.30
KCl	15.04	85.70
NH ₄ Cl	13.92	79.30

Методика обработки электрическим переменным током. Обработку проводили согласно методике [15], в качестве источника питания использован генератор колебаний ГЗ-112, частота 50 Гц. В раствор гидрогеля помещали рабочий электрод, изготовленный из пары платиновых пластин площадью 1 см². Продолжительность обработки составляла 90 мин.

Обсуждение результатов

В работе З.С. Малинича [16] предложена калибровочная кривая, построенная по зависимости коэффициента экстинкции от диаметра частиц, согласно закону Ми. Это возможно благодаря сильной корреляции локализованных поверхностных плазмонных резонансов, возбуждаемых электромагнитным излучением, с размером и формой металлических наночастиц. Правомерность использования данного уравнения доказывается сравнением расчетных данных с ранее опубликованными экспериментальными данными. В нашем случае УФ-спектры характеризуются 2 максимумами при 192,29 и 200,00 нм, оптическая плотность при данных значениях длины волны составляет 4,00. На основании этих данных был проведен расчет коэффициентов экстинкции $4 \cdot 10^4$ л/(см·моль), согласно предложенной калибровочной кривой размер наночастиц серебра составляет 15-20 нм в диаметре.

Сравнение ИК-спектров 1) исходного ПВС, 2) пленки ПВС/Ag⁰ (полученной в отсутствие переменного тока), 3) пленки ПВС/Ag⁰ (полученной обработкой переменного тока, $\tau=90$ мин, 50 Гц) показывает, что О-Ас-группы, имевшиеся в исходном ПВС, практически отсутствуют в спектрах образцов 2-3, видимо, все они гидролизуются под действием насыщенного цитрата натрия в процессе шивания.

В первых двух случаях наблюдается широкая полоса на $3143-3500$ см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями О-Н-связей взаимодействующих гидроксильных групп, однако в случае образца пленки (3), обработанной ЭПТ, данная полоса расширяется еще больше в коротковолновую область, т.е. до 3100 см⁻¹.

Во всех спектрах наблюдаются пики в области $1660-1566$ см⁻¹ отвечающие группе С=О, однако степень выраженности (интенсивность) этих пиков возрастает при переходе от образца 1 к образцу 3 на 18 ед., наибольший прирост в интенсивности отмечен в спектре образца, полученного путем обработки ЭПТ.

Если сравнивать пределы сорбционной емкости для пленки из чистого поливинилового спирта и модифицированного ПВС, то можно утверждать что присутствие НЧ металлического серебра увеличивает сорбционную емкость и по отношению к парам составляет α_{max} (без ЭПТ)=1.02 [17]. Однако путем обработки

гидрогеля электрическим переменным током можно усилить это свойство; при частоте 50 Гц и продолжительности обработки 90 мин величина сорбции возрастает почти в 1,5 раза, это видно на рисунке 1; значения констант скоростей составляют 1,92 и 2,41 ($K \cdot 10^{-6}, c^{-1}$) для 1 и 2 образцов соответственно:

$$n = \frac{\alpha_{\max}(c \text{ ЭПТ})}{\alpha_{\max}(\text{без ЭПТ})} \approx 1.5$$

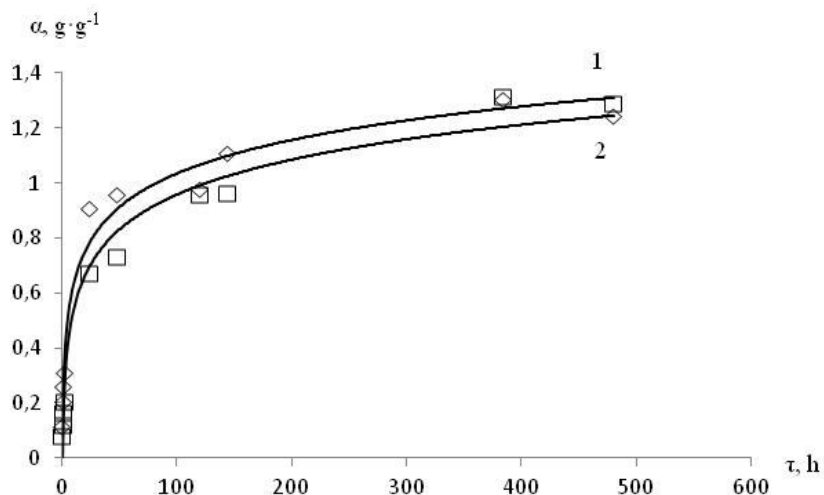


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды пленкой ПВХ/Ag^o:
1 – образец №1, 2 - образец №2

Во-первых, это связано с процессом поляризации полимерной сетки, так как полярность растворителя – воды выше, чем полярность ПВХ, то сначала переменный ток действует на воду: молекулы воды расщепляются с образованием H⁺ и OH⁻ ионов, выступающих в качестве активных центров. Затем, по-видимому, происходит перенос зарядов на полимерную сетку и наблюдается явление поляризации, вследствие чего размеры ячеек увеличиваются. Необходимо отметить, что при частотах около 50 Гц идет обратный процесс – процесс деполяризации, однако, мы предполагаем, что длительности полупериода не достаточно для полной релаксации полимера, в результате это приводит к расширению пор в полимерной сетке, и соответственно к значительному увеличению сорбционной емкости материала. А во-вторых, при использовании ЭПТ при синтезе полимерного материала, содержание НЧ серебра возрастает.

Кроме того, была проведена оценка сорбционных характеристик пленки ПВХ/Ag^o (полученной в отсутствии переменного тока) по отношению к парам воды над насыщенными растворами неорганических электролитов (рис. 2).

Наиболее существенный прирост массы наблюдается в течение первых двух суток, затем скорость процесса значительно падает и через 10 суток практически достигается сорбционное равновесие. Анализ данных приведенных на рис. 2 показывает, что сорбционная емкость синтезированных пленок по отношению к парам над насыщенными растворами вышеуказанных электролитов выше по сравнению с парами воды.

Из полученных данных следует, что для сульфата калия наблюдается величина сорбционной емкости пленок максимальна, тогда как для хлорида калия – минимальна, аналогичная зависимость имеет место и в случае показателей давления водяного пара над насыщенными растворами неорганических веществ, т.е. степень адсорбции напрямую связана с природой аниона, а так же с гидратирующей

способностью указанных неорганических электролитов, а именно с величиной энтропии гидратации.

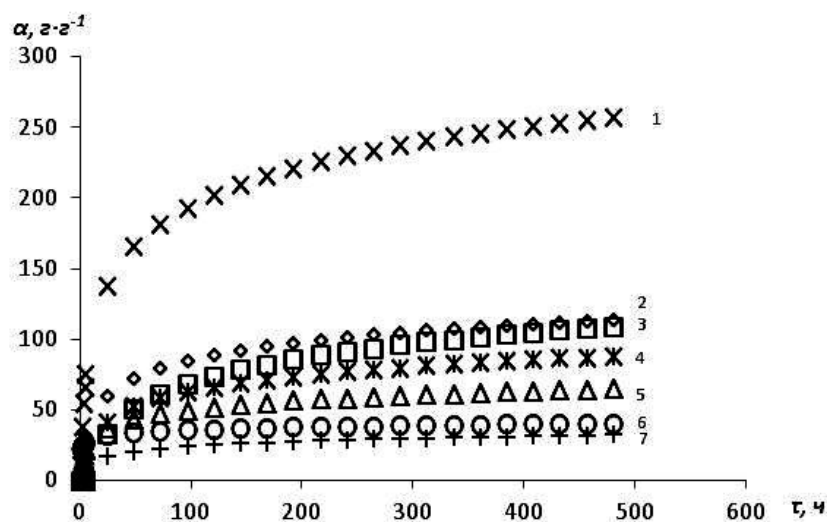


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции неорганических электролитов серебряносодержащими полимерными пленками:

1- K_2SO_4 , 2- Na_2SO_4 , 3- $NaCl$, 4- KNO_3 , 5- $NaNO_3$, 6- KCl , 7- NH_4Cl

Преимущественная адсорбция из раствора катиона или аниона зависит от природы ионов - их заряда, радиуса и степени гидратации. Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов с одинаковыми зарядами лучше адсорбируется ион, имеющий наибольший радиус, так как он имеет наименьшую степень гидратации. При рассмотрении ряда электролитов $NaCl$, KCl , NH_4Cl , радиус катионов (по Гольшмидту и Полингу) [18] возрастает при переходе от иона натрия к иону аммония, это отражается и на величинах сорбции, данная зависимость $\alpha_{\infty} = f(r_{cat})$ описывается линейным уравнением:

$$\alpha_{\infty} = -168.17 \cdot r_{cat} + 268.24 (R = 0.99)$$

Также были проведены расчеты кинетических параметров процесса набухания, в частности констант скорости, приведенные в табл.2.

Таблица 2. Константы скорости сорбции паров воды над насыщенными растворами электролитов для образца пленки ПВС/Ag^o

Электролит	$K \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	Электролит	$K \cdot 10^{-3}, c^{-1}$
Na_2SO_4 ,	2.75	K_2SO_4	2.75
$NaCl$	2.59	KCl	2.84
$NaNO$	2.76	KNO_3	2.72
NH_4Cl	2.74	-	-

Как известно сорбцией является процесс насыщения или накопления молекул сорбата на активных центрах в полостях и неровностях поверхности, при котором формируется мономолекулярный, а затем полимолекулярный слой. В случае полимеров адсорбция это поглощение на поверхности раздела фаз, а абсорбция – растворение поглощаемого низкомолекулярного вещества в полимере с образованием твердого раствора, при которой протекает набухание высокомолекулярного вещества [19]. Поэтому была построена изотерма сорбции (рис. 3).

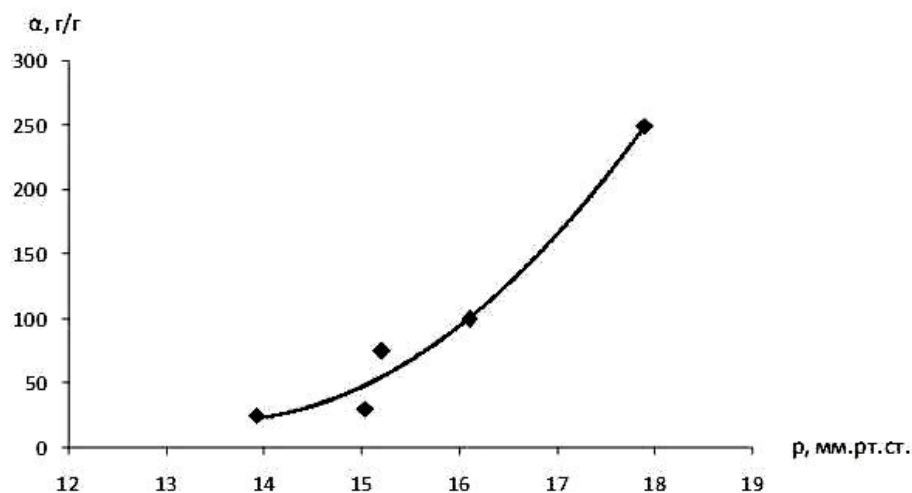


Рис. 3. Изотерма сорбции паров воды образцом пленки ПВХ/Ag°

Анализируя зависимость (рис. 4), можно сделать предположение, что вид кривой отвечает типу II осложненной капиллярной конденсацией, при которой возможно образование водородных связей между молекулами сорбата и полимерной сеткой [20]. При этом вначале происходит интенсивное связывание молекул сорбата, далее следует стадия насыщения и поглощение замедляется, в случае пористых сорбентов при капиллярной конденсации интенсивность поглощения снова возрастает. В связи с тем, что величина сорбции зависит от давления пара, это хорошо иллюстрирует рис. 3, то аналогичная взаимосвязь будет наблюдаться и для констант скоростей процесса сорбции.

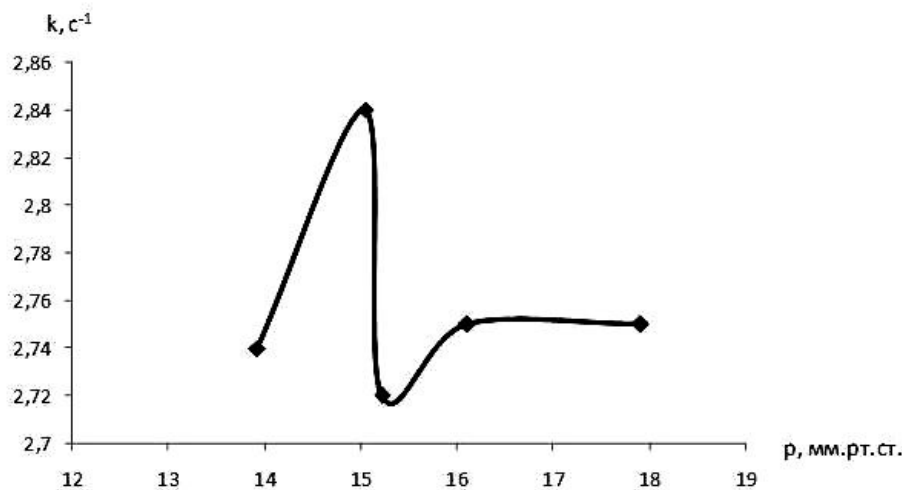


Рис. 4. Изменение констант скорости сорбции от давления насыщенных паров

Как видно из данных рис. 4, на кривой имеет место максимум, который отвечает возобновлению адсорбции, что служит подтверждением предположения о капиллярной конденсации, причем первый слой образуется вследствие поляризационных взаимодействий между молекулами адсорбата и полимера, а остальные формируются по аналогии с первым слоем посредством водородных связей.

Также был проведен анализ констант скоростей, на основании которого получен ряд $KCl > NaNO_3 > Na_2SO_4 \approx K_2SO_4 > NH_4Cl > KNO_3 > NaCl$, указанный ряд можно

разбить на несколько, отражающих влияние катиона и аниона, в первом случае $KCl > NH_4Cl > NaCl$; $Na_2SO_4 \approx K_2SO_4$, $NaNO_3 > KNO_3$, во втором для кислородсодержащих анионов $K_2SO_4 > KNO_3$, $NaNO_3 > NaSO_4$. Для солей с одноименным анионом ряд $KCl > NH_4Cl > NaCl$ характерен как для констант скоростей, так и для давления насыщенных паров, аналитическое выражение которого имеет вид $\lg k = 0.026 \cdot \frac{p}{p_s} + 0.566$.

Ряд по константам скоростей $Na_2SO_4 \approx K_2SO_4$ удовлетворительно совпадает с таковым для величины p/p_s , а для $NaNO_3 > KNO_3$ имеет прямо противоположную зависимость в сравнении с данными таблицы 1. Такого рода эффекты обусловлены, прежде всего, способностью катиона стабилизировать водородные связи в каркасной структуре воды, при этом ион натрия и аммония обладают положительной гидратацией, а ион калия отрицательной, для которых обмен между ближайшими молекулами воды и молекулами, находящимися в объеме раствора для иона натрия и аммония затруднен, а для калия облегчен. Поэтому константа скорости адсорбции паров воды над хлоридом калия выше, чем над хлоридом натрия. Равенство констант скорости сорбции для сульфатов натрия и калия, и антибатная зависимость для нитратов вызвана комплексообразующими свойствами анионов. Сравнивая растворы солей с одноименным катионом, можно видеть, что для калиевых солей имеет место прямопропорциональная зависимость, а для натриевых обратнопропорциональная, в данном случае прослеживается роль двух параметров поляризуемости и нуклеофильности донора, а также жесткость и мягкость катиона. Сульфат - ион больше поляризуем и обладает большей нуклеофильностью, чем нитрат ион поэтому образует более прочные комплексы с ионом натрия, как более жестким, а нитрат ион менее поляризуем и образует прочные комплексы с ионом калия; вследствие этого молекулы воды лучше координированы сульфатом натрия, нитратом калия, отдача которых затруднена.

Заключение

Таким образом, были синтезированы полимерные пленки на основе поливинилового спирта, модифицированного наночастицами серебра, размеры которых определены на основании результатов УФ-спектроскопии. Сняты ИК-спектры образцов, показано, что обработка переменным током приводит к увеличению активности гидроксогрупп полимера и количества наночастиц, которая отражается на сорбционных свойствах полимерных материалов. Усиление сорбирующей способности вызвано поляризацией молекул растворителя и функциональных групп полимера. По результатам кинетических исследований процесса сорбции рассчитаны константы скорости, выявлено, что сорбция паров воды над насыщенными растворами солей осложнена капиллярной конденсацией и зависит от природы катионов и анионов, радиуса и степени гидратации, которая имеет линейную форму.

Список литературы

1. Юровских С.В. Структура и свойства поливинилового спирта различного стереорегулярного состава // Высокомолекулярные соединения. 2001. Серия А. Т.43. Вып 3. С. 459 – 467.
2. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // Вестник Московского Университета. 1999. Серия 2. Химия. Т.40. Вып 2. С.129-133.
3. Joo Seung Huan, Kim Jng Hak, Kang Sang Wook, Jang Juong Sik, Kang Yong Soo. Propylene sorption and coordinative interactions for poly(n-vinyl pyrrolidone-so-vinyl acetat)/silver salt complex membranes// Journal of Polymer Science. 2007. B. Vol.45. №12. P. 2263 – 2269.
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M.D. Структурообразование в водных растворах модифицированного поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. 2002. Серия Б. Т. 44. Вып 6. С. 1059-1063.
5. Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Попова К.А. Изучение процессов образования молекулярных суперкомплексов анионов d-металлов с поливиниловым спиртом в водных растворах// Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. Вып 4. С. 712-718.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M.D. Процессы структурообразования в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. 1999. Серия А. Т. 41. Вып 6. С. 1035-1039.
7. Тагер А.А., Анিকেева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.А., Цилипоткина М.В. Влияние температуры на растворимость поливинилового спирта в воде // Высокомолекулярные соединения. 1999. Серия А. Т. 13. Вып 3. С. 659-665.
8. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 3. С.20-30.
9. Азизов Ш.А., Махмудов Р.Х., Магрупов М.А. // Свойства растворов поливинилового спирта в воде // Высокомолекулярные соединения. 1991. Серия Б. Т. 33. Вып 10. С. 752-755.
10. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пуряева Т.П. Сорбция воды поливиниловым спиртом// Высокомолекулярные соединения. 2007. Серия А. Т. 48. Вып 4. С. 654-662.
11. Чалых А.Е., Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Костина Ю.В. Сорбция воды органо-неорганическими ксерогелями на основе поливинилового спирта//Пластмассовые массы. 2009. Вып 2. С. 13-17.
12. Бакеева И.В., Колесникова Ю.А., Катаева Н.А., Заустинская К.С., Губин С.Б., Зубов В.П. Наночастицы золота как структурирующие агенты при образовании гибридных нанокомпозигов//Известия Академии наук (серия химическая). 2008. Вып 2. С. 329-336.
13. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических и органических и элементоорганических соединений. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. 1276 с.
14. Куренков В. Ф. Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия, 1990, 300 с.
15. Дидух А. Г., Сигитов В. Б., Кудайбергенов С. Е., Формирование градиента рН в амфотерных гидрогелях бетаинового типа// Вестник КазНУ. (Серия химическая). 2004. Т. 35. Вып 3. С.168-173.

16. Malynych S.Z. Estimation of size and concentration of silver nanoparticles in aqueous suspensions from extinction spectra//Ukraine Journal of Nano- Electron. Phys. 2010. Vol. 2. №4. PP. 5-11.

17. Амерханова Ш.К., Уали А.С., Алинова А.Д. Кинетические характеристики процессов сорбции неорганических электролитов полимерными пленками// Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докл. XXI Российской молодежной науч. конф., посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (19-23 апреля 2011), Екатеринбург, 2011. С. 459-460.

18. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского. Том 2. 3-е изд. испр. 1971 г. - 1168 с.

19. Тагер А.А. Физикохимия полимеров, 1968.- 545 с.

20. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии.- СПб.: Лань, 2010.- 416 с.

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна – д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Шляпов Рустам Маратович – к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Уали Айтолкын Сайлаубеккызы – к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Amerkhanova Shamshiya K. – the Doctor of Chemistry, professor, the Karaganda state university named after E.A. Buketov, Kazakhstan, Karaganda

Shlyapov Rustam M. – Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E.A. Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda

Uali Aitolkyn S. – Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E. A.Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda