

Сорбционные характеристики полимерных серебросодержащих пленок

Sorption characteristics of polymer silver containing films

Амерханова Ш.К., Уали А.С., Прназарова Г., Курбаналиев Н.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Мақалада полимерлі күмісқұрамды қабықшалардың бейорганикалық электролиттер қоспасына қатысты сорбциялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері талқыланған. Сорбцияның кинетикалық қисықтары келтірілген. Сорбциялану дәрежесі су буының қысымының шамасына, демек, ерітінді компоненттерінің еру энтальпиясына тәуелді болатыны анықталды. Алғаш рет ерігіш компоненттерінің өзара және еріткішпен әрекеттесу дәрежесі мен осы ерітінділер үстіндегі су буларының қысымын байланыстыратын өрнек алынды.

This article presents the results of investigation of the sorption characteristics of polymer silver films respect to inorganic electrolytes' mixtures. It was shown the kinetic curves of sorption. It was established that the degree of sorption depends on the pressure of water vapor and, consequently, on the enthalpy of dissolution of the components of the solution. Firstly expression relating the degree of interaction between the components of the solution and a solvent and water vapor pressure over these solutions was been derived.

Рост требований, предъявляемых к композиционным материалам, используемым в различных областях науки и техники, вызывает повышенный интерес исследователей к наноструктурированным системам. Наиболее распространенными из них являются полимерные нанокомпозиты, ценные свойства которых заключаются в полифункциональности и возможности реализации уникальных комбинаций свойств, недостижимых в традиционных материалах. Использование строительных блоков наноразмера делает возможным дизайн и создание новых композитов с необычной «гибкостью» физико-химических свойств, а также синергическими эффектами их эксплуатационных характеристик.

Создание новых металлсодержащих полимерных наноматериалов имеет важное прикладное значение в материаловедении, так как открывает необычные синергические эффекты и свойства наноструктурированных металлов, а также широкие перспективы использования материалов на их основе в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Благодаря большой значимости наночастиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

При восстановлении ионов металлов или их комплексов в растворах подходящих полимеров образуются золи, в которых наночастицы металла защищены от агрегации и окисления макромолекулярными экранами. В обзорах [1–3] приведено множество примеров синтеза подобных металлических зольей, условий их получения, а также показаны свойства и области применения. Разработаны [2] теоретические основы кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами и псевдоматричного синтеза наночастиц новой фазы, формирующейся в полимерных растворах. В частности, была установлена связь размеров наночастиц в золях, получаемых таким способом, с концентрацией полимера, температурой и энергией взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц (при прочих равных условиях, чем сильнее это взаимодействие, тем меньше размер растущей наночастицы, при котором она экранируется макромолекулой и прекращает свой рост).

Если растущие наночастицы оказываются в растворе смеси двух полимеров, способных кооперативно взаимодействовать с поверхностью наночастиц, то такие системы могут вести себя по-разному. При отсутствии взаимодействия между макромолекулами полимеров наночастицы могут либо распределяться между полимерными цепями разного строения, либо избирательно связываться с цепями одного из этих полимеров [3, 4]. Если же макромолекулы способны взаимодействовать друг с другом с образованием интерполимерного комплекса (ИПК), то, в принципе, возможно формирование тройных комплексов, включающих наночастицы и цепи двух полимеров, которые связаны друг с другом в ИПК. Необходимое условие устойчивости водных зольей таких комплексов — достаточно хорошая растворимость ИПК. Данному условию отвечают нестехиометрические ИПК, состоящие из длинных цепей одного из полимеров (находящегося в избытке) и более коротких цепей второго полимера. Такие ИПК фактически являются амфифильными блок-сополимерами, поскольку включают свободные гидрофильные фрагменты цепей высокомолекулярного полимера и гидрофобные

фрагменты собственно ИПК. Полагают [5], что существенную роль в стабилизации золей металлов играют гидрофобные взаимодействия макромолекул полимерного протектора с поверхностью металлических наночастиц. В работах [6, 7] было показано, что полимерные протекторы, в молекулы которых введен гидрофобный блок, превосходят обычные полимеры по способности стабилизировать металлические наночастицы, поэтому можно ожидать, что благодаря амфифильной природе нестехиометрические ИПК окажутся эффективными стабилизаторами золей металлов.

Авторами работы [8] проведено комплексное исследование сорбции воды ПВС с применением различных структурно-морфологических методов исследования. Установлено, что в случае сложных по структурно-морфологической организации сорбентов для интерпретации механизма сорбции и расчета термодинамических параметров смешения данные по изотермам сорбции должны быть дополнены результатами прямых структурно-морфологических и физико-механических исследований. Поэтому исследование сорбционных характеристик полимерных пленок, модифицированных наночастицами серебра, по отношению к парам воды является актуальным, поскольку объединяют свойства полимерных пленок как матрицы и наночастиц как активаторов межмолекулярного взаимодействия.

Экспериментальная часть

Синтез полимерных серебрясодержащих пленок проводили по методике, описанной в [9]. В работе использовался 8 %-ный раствор поливинилового спирта.

Синтез гелей начинали со смешивания водных растворов полимера ПВС и нитрата серебра (соотношение 2:1 по объему) на магнитной мешалке в течение 10 мин при постепенном нагревании. В результате образовалась гомогенная бесцветная смесь, далее по каплям добавляли восстанавливающий агент, продолжая перемешивание.

Полученную смесь заливали в чашки Петри, которые оставляли чуть приоткрытыми. Пленки образуются в течение 1 недели. Образовавшиеся прозрачные пленки отделяли от чашек Петри и хранили при комнатной температуре в закрытых эксикаторах.

Процессы сорбции паров воды и разных насыщенных растворов электролитов образцами полимерных пленок изучали при разных относительных влажностях среды. Перед началом исследований образцы выдерживали 3 часа в суховоздушном шкафу при температуре 50 °С, затем их переносили в эксикатор с хлоридом кальция и под вакуумом удаляли остатки влаги. Образцы помещали в эксикаторы, наполненные насыщенным водным раствором неорганических солей.

Изменение массы образцов пленки фиксировали 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. Для приготовления насыщенных растворов использовались NH_4Cl , KCl , NaCl , NaNO_3 и мочевины марки (х.ч.) и (ч.д.а.).

Обсуждение результатов

Анализ научной литературы показал, что по сравнению с пленками из чистого поливинилового спирта и аналогичной пленки с частицами золота полимерные пленочные материалы, имеющие в своем составе наночастицы серебра, должны обладать потенциально высокой степенью сорбции, так как давно известно, что использование серебра более результативно в плане усиления различного рода эффектов [10]. В связи с этим нами были выбраны серебрясодержащие полимерные пленки. Результаты изучения их физико-химических и структурно-морфологических свойств даны в [9, 11]; результаты исследования сорбционной активности приведены на рисунках 1 и 2.

Величины давления паров воды над насыщенными растворами солей при $T = 283,5 \text{ К}$ 1 — CON_2H_4 , 3 — NH_4Cl ; 2 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ равны 7,702; 7,558 и 6,109 мм рт. ст. Растворы солей сильных электролитов подчиняются закону Рауля только тогда, когда имеют положительное (отрицательное) отклонение. В данном случае имеет место отрицательное отклонение, связанное согласно [12] с большей силой взаимодействия между компонентами водного раствора, чем между каждым компонентом в отдельности и растворителем. При этом происходит выделение тепла и снижение объема (энтропии). Далее были рассчитаны величины давления паров по закону Рауля (теоретические) и изменение энтальпии растворения смеси при $T = 283,5 \text{ К}$, которые соответственно равны 7,63 мм рт. ст. и 15,63 кДж/моль; $\Delta p = -1,5215 \text{ мм рт. ст.}$ и $\Delta H_{\text{раств}} = -15,189 \text{ кДж/моль}$.

Как известно, процесс сорбции заключается в насыщении активных центров (пор) полимерной сетки молекулами растворителя до какого-то конечного значения, что сопровождается набуханием полимера, а кривые имеют фиксовский вид [8].

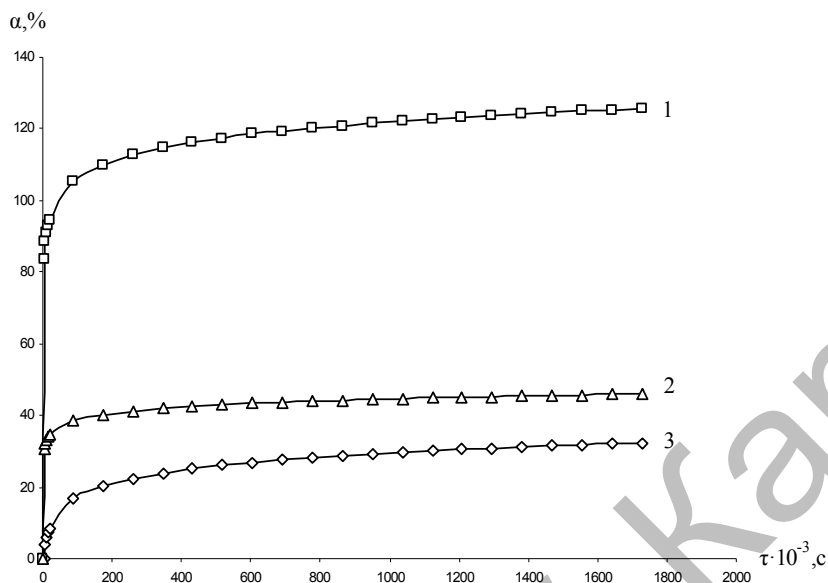


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды полимерными серебросодержащими пленками: 1 — CON_2H_4 ; 2 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — NH_4Cl

Однако резкое повышение давления паров приводит к такому же резкому насыщению центров, которые расположены в поверхностном слое, находящемся ближе к границе раздела фаз, и препятствует проникновению молекул растворителя в глубь сетки, что снижает степень сорбции. Указанные эффекты можно отнести, прежде всего, к насыщенному раствору хлорида аммония, тогда как в случае смеси с мочевиной давление паров воды снижается вследствие образования ассоциатов между компонентами раствора и молекулами растворителя, а вероятность проникновения молекул воды в сетку полимера возрастает [13].

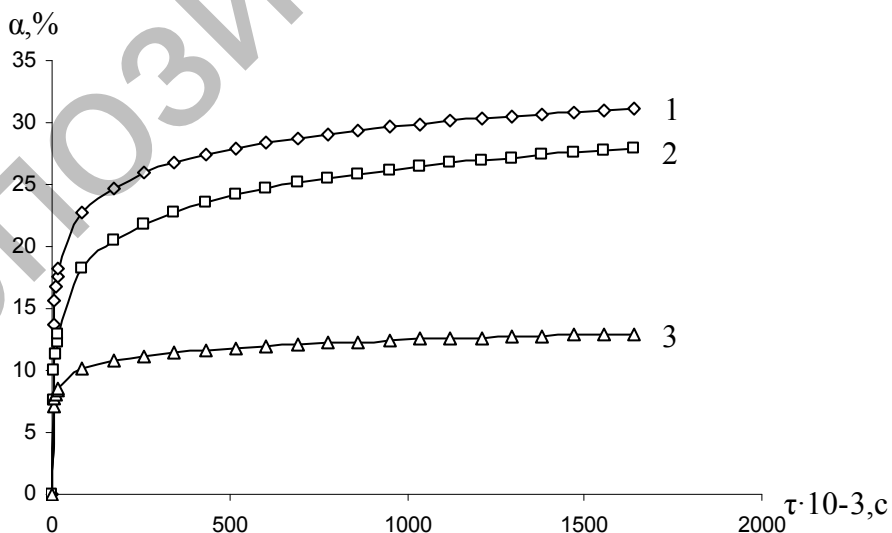


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции неорганических электролитов полимерными серебросодержащими пленками: 1 — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$; 2 — $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$

Величины давления паров воды над насыщенными растворами солей при $T = 303$ К 1 — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$; 2 — $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ изменяются в ряду $23,39 > 21,91 > 21,53$ мм рт. ст. Как указывалось ранее, давление насыщенных паров находится в зависимости от энтальпии растворения солей, а в данном случае — от энтальпии взаимодействия компонентов. Энтальпии растворения чистых веществ составляют для $T = 291$ К $\text{NH}_4\text{Cl} = 16,256$; $\text{KCl} = 18,67$; $\text{NaCl} = 5,127$; $\text{NaNO}_3 = 21,08$ кДж/моль. Энтальпии для чистых веществ и для смесей при температуре 303 К приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Энтальпия растворения солей и давление паров воды над насыщенными растворами солей и их смесей

Вещество	NaCl	NaNO ₃	KCl	NH ₄ Cl
p , мм рт. ст.	23,76	23,07	26,75	23,61
$\Delta_s H_{303}$, кДж/моль	5,18	21,13	18,72	16,30
Смесь	NH ₄ Cl-KCl	NaCl-NH ₄ Cl	NaCl-NaNO ₃	
$p_{\text{эксп}}$, мм рт. ст.	23,39	21,91	21,53	
$\Delta_s H_{303}$, кДж/моль	17,51	10,74	13,15	
$p_{\text{теор}}$, мм рт. ст.	25,18	23,69	23,42	
Δp , мм рт. ст.	-1,79	-1,78	-1,89	
$\Delta_r H_{303}^0$, кДж/моль	-17,51	-10,74	-13,15	

Как видно из таблицы, изменение отклонения давления насыщенных паров пропорционально изменению энтальпии растворения смеси, учитывая, что знак отклонения показывает возможность образования ассоциатов компонентов раствора, тогда как величина будет соответствовать степени взаимодействия компонентов. Максимальное понижение давления паров воды над насыщенными растворами характерно для смеси $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а минимальное — для $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, которые равны $-15,26$ и $-0,28$ мм рт.ст. при 303 К. Следовательно, за 100 % принимаем изменение давления насыщенных паров для $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а за 0 % — $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Уравнение зависимости степени взаимодействия от давления паров воды имеет вид

$$w = 6,675\Delta p - 1,869.$$

Для смесей $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$, $\text{NaCl}+\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NaNO}_3+\text{NaCl}$ степень взаимодействия равна 30,84; 10,08; 9,98; 10,71 %, следовательно, добавление органического компонента приводит к усилению процессов ассоциации, а введение хлорида натрия ослабляет межмолекулярные связи; из неорганических компонентов введение NaNO_3 приводит к усилению взаимодействия [13]. Для смесей с одноименным анионом присутствие компонента (соли), в состав которой входит катион большего радиуса, склонный к гидратации и нестабильный, характерно образование более прочных межмолекулярных связей и ассоциатов из трех и более компонентов. Тем самым молекулы растворителя вовлекаются в процесс формирования комплексов типа хозяин-гость и их способность к отрыву с поверхности раствора снижается.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям сорбционной способности полимерных серебряносодержащих пленок по отношению к парам воды над насыщенными растворами неорганических солей и их смесей с карбамидом степень сорбции зависит от величины давления паров воды, а следовательно, и от энтальпии растворения компонентов раствора. Впервые получено выражение, связывающее степень взаимодействия компонентов раствора между собой и растворителем с давлением паров воды над этими растворами.

References

1. *Ostaeva G.Yu., Papisov I.M. et al.* The mutual strengthening of complex general properties of components is in the triple systems, including nanochasticity of copper, polyacrylic acid and polyethyleneglycol // Journal of HMC. B. — 2010. — Vol. 52. № 2. — P. 336–340.
2. *Papisov I.M.* Obtaining of nanocomposites by processes controlled by macromolecular pseudomatrices. Theoretical consideration // Journal of HMC. B. — 1997. — Vol. 39. — № 2. — P. 323.
3. *Litmanovich O.E., Bogdanov A.G. et al.* Recognition and substitution are in co-operations of macromols and nanochastic // Journal of HMC. B. — 1998. — Vol. 40. — № 1. — P. 100.

4. *Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D., Papisov I.M.* Competition of macromols of polyelectrolyte and micell of amphipath polymer at co-operating with copper nanoparticles // Journal of HMC. B. — 2007. — Vol. 49. — № 1. — P. 130.
5. *Litmanovich O.E., Bogdanov A.G., Papisov I.M.* Temperature dependence of size of copper nanoparticles formed in aqueous solution of poly-N-vinylcaprolactam // Journal of HMC. B. — 2001. — Vol. 43. — № 11. — P. 2020.
6. *Ostaeva G.Yu., Bogdanov A.G., Papisov I.M.* // Journal of HMC. A. — 2006. — Vol. 48. — № 4. — P. 720.
7. *Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D. et al.* Pseudomatrix synthesis of copper nanoparticles in solution of mixture of polyacrylic acid and Pluronic // Journal of HMC. B. — 2008. — Vol. 50. — № 6. — P. 1102.
8. *Kulagina G.S., Chalykh A.E. et al.* Sorption of water by a polyvinyl alcohol // Journal of HMC. A. — 2007. — Vol. 49. — № 4. — P. 654–662.
9. *Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al.* Hydrodynamical properties and gel formation of polyvinyl alcohol // 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society (September 6–11, 2009). — Turkey, Antalya, 2009. — P. IV.027.
10. *Yershov B.G.* The metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optic and catalytic properties // Mendeleev Communications. — 2001. — Vol. XLV. — № 3. — C. 20–30.
11. *Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al.* Synthesis and investigation of polymer films modified silver nanoparticles // Problems of theoretic and experimental chemistry: abstracts of XX Russian Scien. Conference, (April 20–24, 2010). — Yekaterinburg, 2010. — P. 342–343.
12. *Arkhipova N.V.* Ideal solutions and their properties. — Saratov, 2006. — 15 p.
13. *Bakeev M.I.* Theory of hydration and property of electrolyte' solutions. — Karaganda, 2007. — P. 221.