

На правах рукописи

КО КО ПАИНГ

**Разработка полимерных материалов, модифицированных частицами
переходных металлов (Co, Ni, Cu, Pd, Ag)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Эльдар Парпачевич Магомедбеков
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой химии
высоких энергий и радиоэкологии

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Владимир Васильевич Щербаков
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, профессор кафедры общей и
неорганической химии

кандидат химических наук
Евгений Владиленович Абхалимов
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, старший научный сотрудник
лаборатории радиационно-химических превращений
материалов

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я. Карпова

Защита состоится 18 июня 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в
конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 17 мая 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук
Д.212.204.11



Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: В последние десятилетия возрос интерес к изучению наноразмерных частиц, в частности, наночастиц различных металлов. В первую очередь это связано с тем, что объекты наномира существенно отличаются своими свойствами от макрообъектов. Выполненные исследования привели к открытию новых возможностей их применения для получения новых материалов с качественно иными характеристиками, которые находят все большее применение в различных областях науки и техники. Так, в последнее время наноматериалы используют для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств и для синтеза материалов с уникальными свойствами. Кроме этого, существует возможность применения наночастиц для получения медицинских и биологических препаратов.

Изучение коллоидных частиц металлов, преимущественно меди, никеля, кобальта, палладия и других металлов восьмой группы периодической системы было начато в первые десятилетия прошлого века и продолжается до сих пор. На данный момент разработано множество способов как физических, так и химических для получения наночастиц металлов в различных системах. Основной проблемой синтеза наночастиц является стабилизация их размеров. Для решения этой проблемы используют поверхностно-активные вещества, полиэлектролиты при проведении синтеза в жидкой фазе (вода, полярные растворители, неполярные растворители); проводят синтез в полимерных системах, в которых рост размеров замедляется в результате уменьшения подвижности растущих частиц. В начале 90-х годов двадцатого столетия применение радиационно-химического метода восстановления позволило получить такой химический активный металл как кадмий в коллоидной форме в водном растворе и изучить его электронные, оптические и другие свойства.

Одним из перспективных видов катализаторов являются металлполимерные наноконпозиционные катализаторы. Одним из методов их получения является радиационная прививочная полимеризация акрилатов металлов.

Цель работы: Получение полимерных материалов (волокнистых на основе лавсана и гранулированных на основе полистирола) с поверхностью модифицированной частицами металлов для определения возможности их применения в качестве катализаторов гидрирования и адсорбентов в газовой хроматографии.

Задачи исследования:

1. Исследовать возможности получения композиционных материалов на основе катионита.
2. Исследовать возможности получения композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата.
3. Изучение закономерностей модификации полиэтилентерефталата частицами металлов.
4. Изучение адсорбционных характеристик композиционных материалов на основе полисорба.

Научная новизна и практическая значимость работы: впервые методом радиационной прививочной полимеризации получен материал, поверхность которого модифицирована частицами металлов.

1. Установлено, что катионит КУ-23 не может быть использован для его модификации путем радиационно-химического восстановления ионов металлов.
2. Показана возможность получения композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата содержащих частицы палладия, меди, серебра, никеля, кобальта.
3. Методом электронной микроскопии показано формирование наночастиц металлов (Pd, Cu, Ag) на поверхности полиэтилентерефталата модифицированного акриловой кислотой.

4. Установлено, что полное восстановление никеля на поверхности происходит при величине поглощенной дозы 8кГр.
5. Установлено наличие каталитической активности у полученного волокнистого материала на основе ПЭТФ модифицированного частицами палладия и меди.
6. Исследование сорбционных свойств модифицированных материалов показали, что металлический никель проявляет большую сорбционную активность по сравнению с ионным предположительно за счет образования кластеров никеля на поверхности сорбента.

Апробация работы и публикации: По теме диссертации опубликованы 4 работы, в том числе 3 тезиса докладов, 1 статья в научном журнале из перечня ВАК.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 223 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение: Обоснована актуальность и новизна работы, сформулированы цель и задачи исследований.

Глава 1. Обзор литературы. В разделе 1.1 рассмотрены методы радиационной прививочной полимеризации и возможности этого метода для модификации поверхностей. Кроме того, приведены данные об радиационно-химических процессах происходящих в полиэтилентерефталате. Раздел 1.2 посвящен общим сведениям о наноразмерных частицах. Рассмотрены общие закономерности синтеза и стабилизации наночастиц металлов и возможности использования ионизирующего излучения.

Глава. 2. Методика эксперимента. Приведены сведения об использованных реактивах, методике модификации поверхности ионами металлов, методе

восстановления ионов металлов до металлической формы, контроле над количеством восстановленного металла, методике исследования каталитической активности.

Облучение проводили на радиационно-химической установке РХМ- γ -20 РХТУ им. Д.И. Менделеева (источник ^{60}Co , мощность поглощенной дозы $0,11 \pm 0,02$ Гр/с по дозиметру Фрикке).

Для процесса модификации полимеров ионами металла был выбран метод прививки мономера (акриловой кислоты) на полимер из газовой фазы с последующей сорбцией металлов из водного раствора. Для удаления кислорода ампулы вакуумировали с трехкратным повторением цикла "замораживание - вакуумирование - размораживание". Вакуумирование проводили до остаточного давления 10^{-3} мм рт.ст. После трехкратного проведения цикла ампулы запаивали. Запаиваемые ампулы облучали до поглощенной дозы 8 кГр. После облучения образцы лавсана извлекали из ампулы и промывали дистиллированной водой для удаления гомополимера.

Для восстановления ионов металлов полимер, модифицированный ионами металлов, облучали в восстановительной среде, которую получали добавкой изопропилового спирта в воду и насыщением аргоном.

Микроструктуру модифицированных волокон исследовали на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Vega3 фирмы Tescan с катодом из гексаборида лантана (LaB_6) в режиме высокого вакуума. Ускоряющее напряжение и ток зонда подбирали в процессе съёмки. Предварительно на образцы напыляли в вакуумной камере тонкий слой углерода (15 нм). Съёмку проводили с использованием детекторов вторичных (SE) и отражённых (BSE) электронов.

Исследование элементного состава поверхности образцов проводили с использованием полупроводникового энергодисперсионного детектора INCA 50 с площадью 50 мм^2 фирмы Oxford Instruments.

Количество сорбированного металла определяли по разности концентрации ионов в растворе до и после сорбции. Концентрацию ионов в растворе определяли методом спектрофотометрии.

Для определения количества никеля, восстановленного в процессе облучения, использовали методику реализованную ранее для определения восстановленного никеля в обратных мицеллах. Данная методика основана на способности ионов меди окислять металлический никель:



Изменение концентрации ионов меди определяли методом переменного-токовой вольтамперометрии.

Для определения наличия каталитической активности проводили восстановление молекулярным водородом о-нитрофенола и метиленового голубого.

Готовились растворы веществ в воде с концентрацией 10^{-3} моль/л. Раствор переносили в ячейку снабженную трубкой для барботажа и насыщали электролитическим водородом с периодическим отбором проб. Для определения изменений происходящих в растворе записывались спектры оптического поглощения в интервале 200-1000нм на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых ячейках с длиной оптического пути 10мм.

Для определения адсорбционных свойств сорбент исследовали с помощью газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 в стеклянной колонке диаметром 2 мм, после его подготовки при температуре термостата 220°C. Расход гелия через колонку во всех экспериментах был постоянным 30 мл/мин.

Глава. 3. Полученные результаты и их обсуждение. Рассмотрены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Модифицирование катионита КУ-23

Для модификации катионит с сорбированными ионами металлов помещали в 5% раствор изопропилового спирта в воде и в одном случае кислород удаляли продувкой аргона в течении часа, а в другом вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} мм рт.ст. После удаления кислорода ампулы запаивали и облучали дозой 8 кГр.

В процессе облучения раствор, находящийся в контакте с катионообменной смолой, приобретал окраску, которая зависела от сорбированного металла. Было

предположено, что в растворе находятся частицы металлов в коллоидной форме. Были измерены спектры оптического поглощения раствора после облучения, и результат измерений представлен на рис.1.

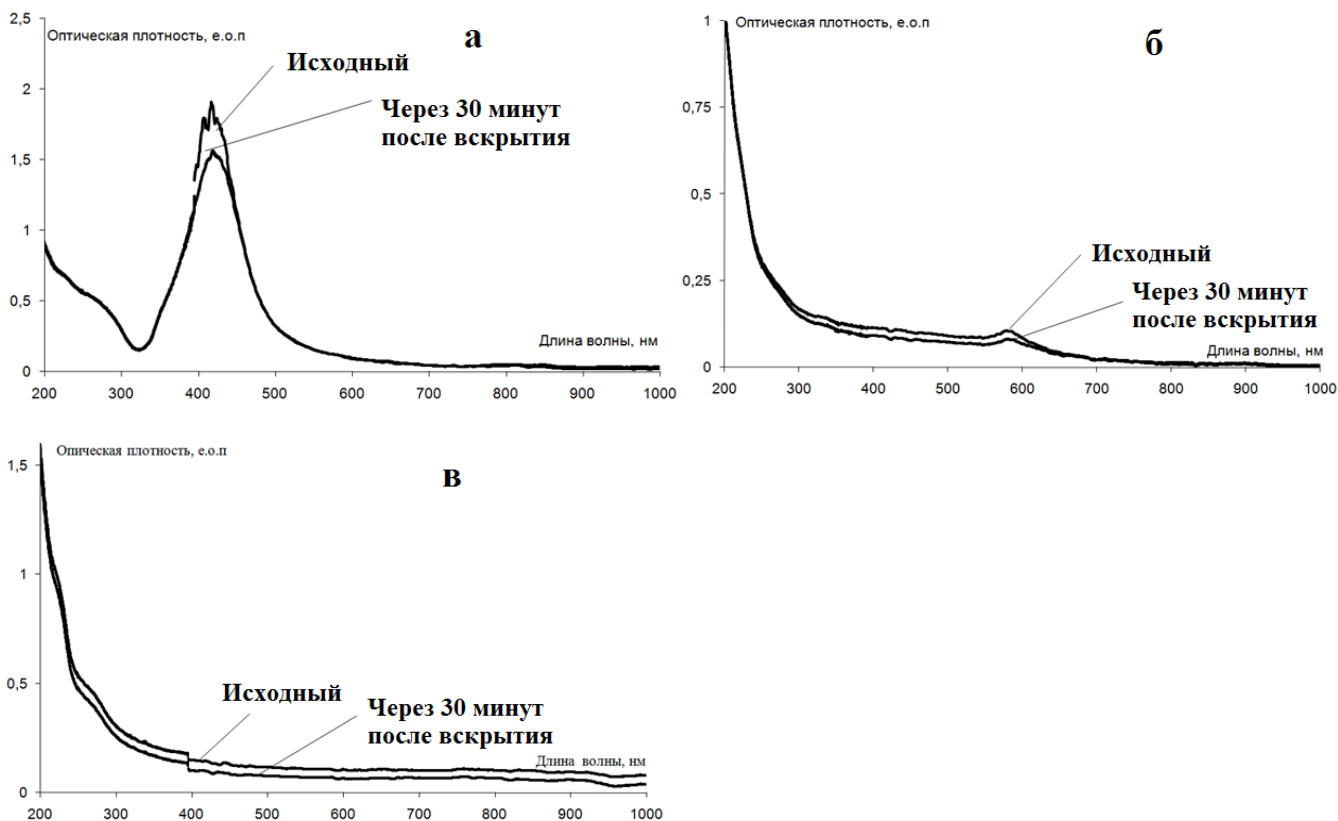


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения растворов находящегося над облученным катионитом КУ-23 с сорбированными ионами металлов а – серебра; б – меди; в – никеля

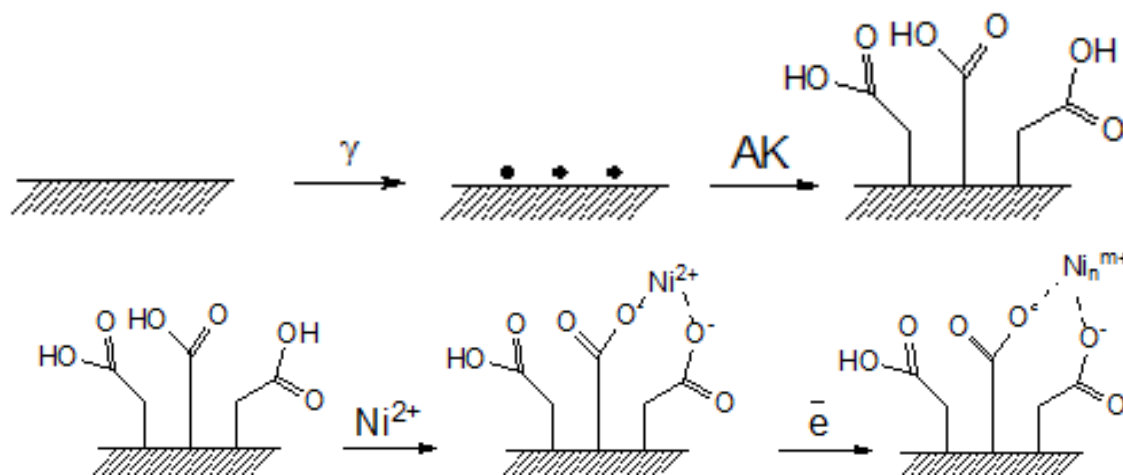
Результаты показывают, что в процессе облучения происходит формирование частиц. Доказательством этого является соответствие максимумов полос поглощения в растворе полосам поглощения наночастиц соответствующих металлов. Однако тот факт, что в растворе после облучения обнаруживаются частицы, свидетельствует о том, что облучение приводит к отрыву катионообменных групп смолы, в результате чего ионы металлов выходят в раствор и уже в объеме раствора формируют дисперсные частицы. Это в значительной степени осложняет процесс модификации поверхности и скорее говорит о невозможности использования данного катионита для

его модификации наночастицами получаемыми путем радиационно-химического восстановления.

Синтез композиционного материала на основе лавсана

Для получения металлполимерного композиционного материала проводили последовательное модифицирование лавсанового волокна. Первый этап (прививка акриловой кислоты) приводил к получению материала, способного к сорбции ионов металлов путем ионного обмена. Второй этап - сорбция ионов металлов. Третий этап облучение в восстановительных условиях, что приводит к образованию металлической поверхности.

Схема радиационного модифицирования лавсанового волокна



Согласно данным полученным сканирующей электронной микроскопии образцы, модифицированные акриловой кислотой, представляют собой волокна, покрытые полимерной пленкой рис.2.

В результате сорбции ионов палладия и их радиационно-химического восстановления был получен материал, содержащий наночастицы палладия, внешний вид которого до и после модифицирования представлен на рис.2, б и в.

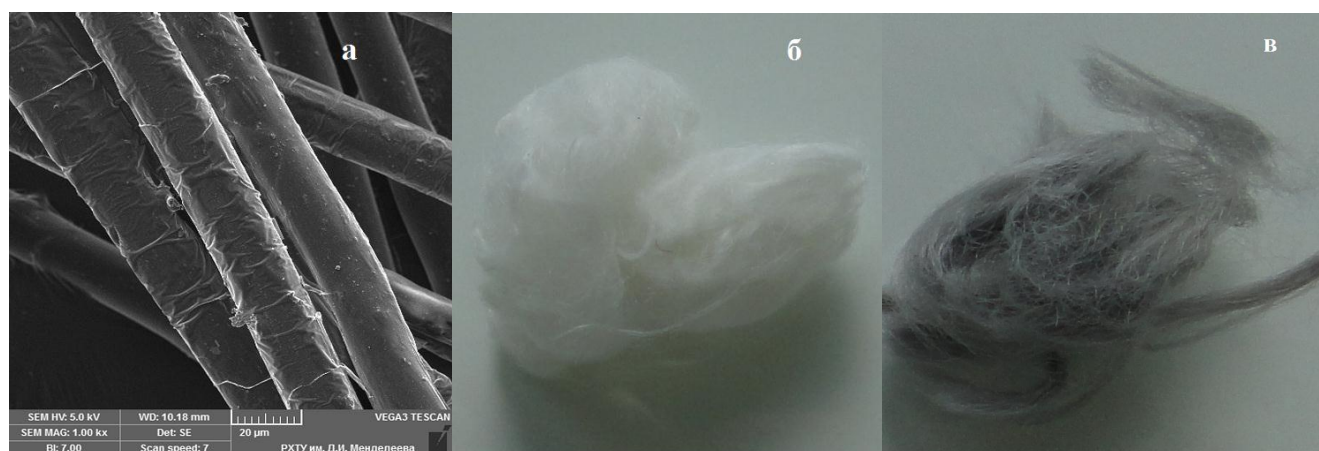


Рисунок 2. Образец волокна модифицированного радиационной прививкой акриловой кислоты (а); волокно с сорбированными ионами палладия до и после облучения в восстановительных условиях (б,в)

Предполагается, что потемнение волокна после модифицирования связано с образованием коллоидного металла на поверхности. Для подтверждения формирования частиц, а также для определения их размеров и состава были проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе с использованием приставки для определения элементного состава.

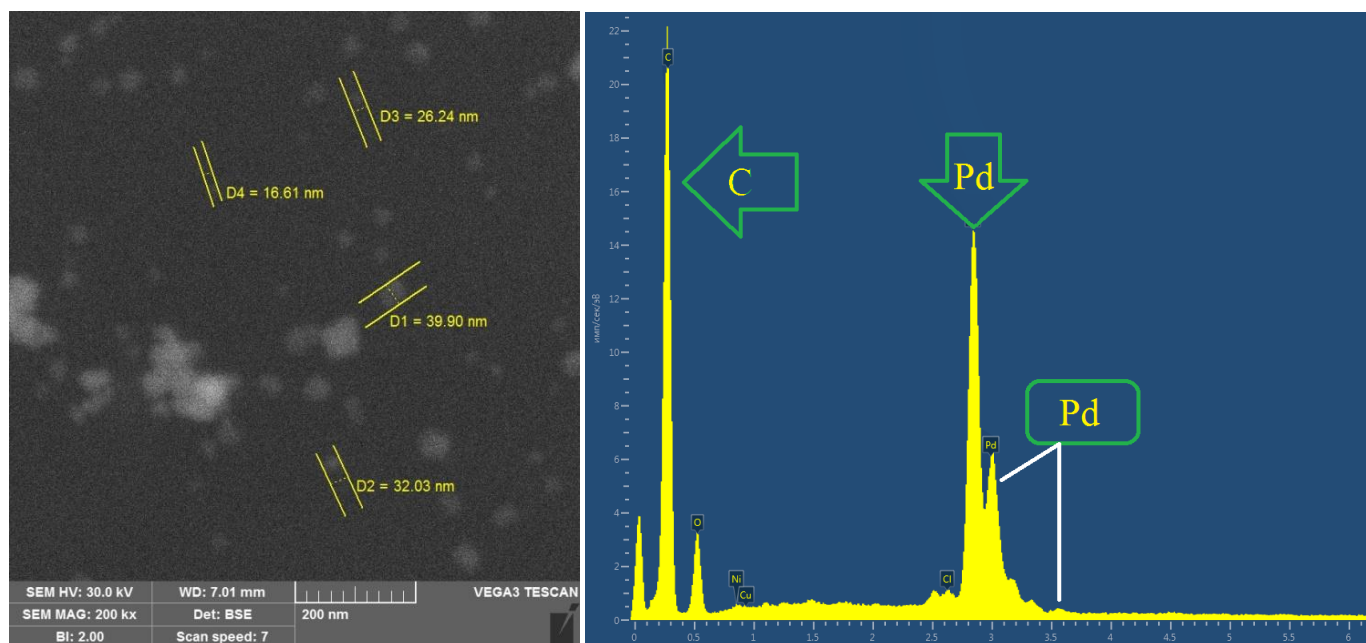


Рисунок 3. Фотография – а и состав наночастиц – б сформированных на лавсановом ВОЛОКНЕ

Представленные на рисунках 3 и 4 данные подтверждают образование наночастиц палладия.

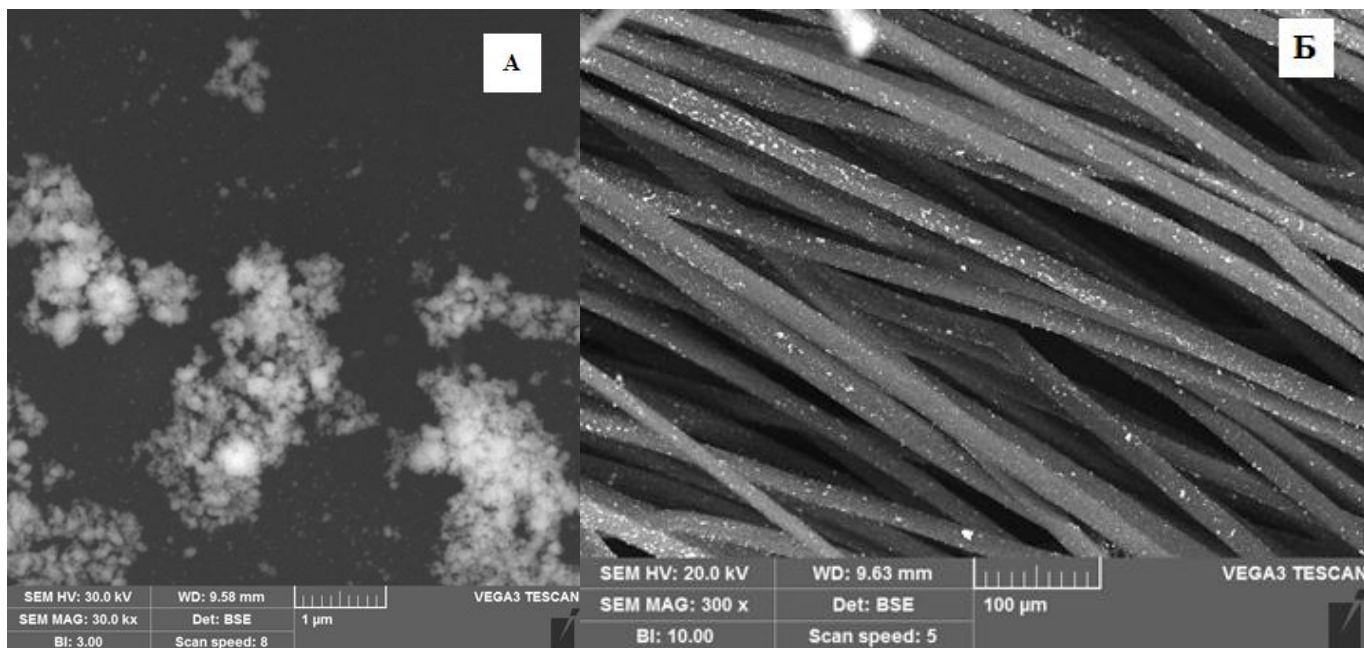


Рисунок 4. Фотографии частиц палладия на волокне лавсана при различных увеличениях

Палладий образует на поверхности волокна скопления частиц относительно равномерно распределенных по поверхности.

Был проведен анализ микрофотографии (рис. 4. А) и получено распределение частиц палладия по размерам, которое представлено на рис.5. В расчет не принимали скопления частиц, где невозможно выделить отдельные частицы, всего обработано 100 частиц. Скопления палладия, как это можно видеть на рисунке 4 А состоят из частиц размером менее 70 нм.

Распределение частиц по размерам имеет мономодальной характер со значительной шириной. Широкое распределение по размерам говорит о том, что процесс восстановления сопровождается отрывом мелких частиц (<10 нм) и переходом их в раствор с дальнейшим присоединением к закреплённой частице. Именно такое предположение позволяет обосновать образование крупных агрегатов с размером > 500 нм.

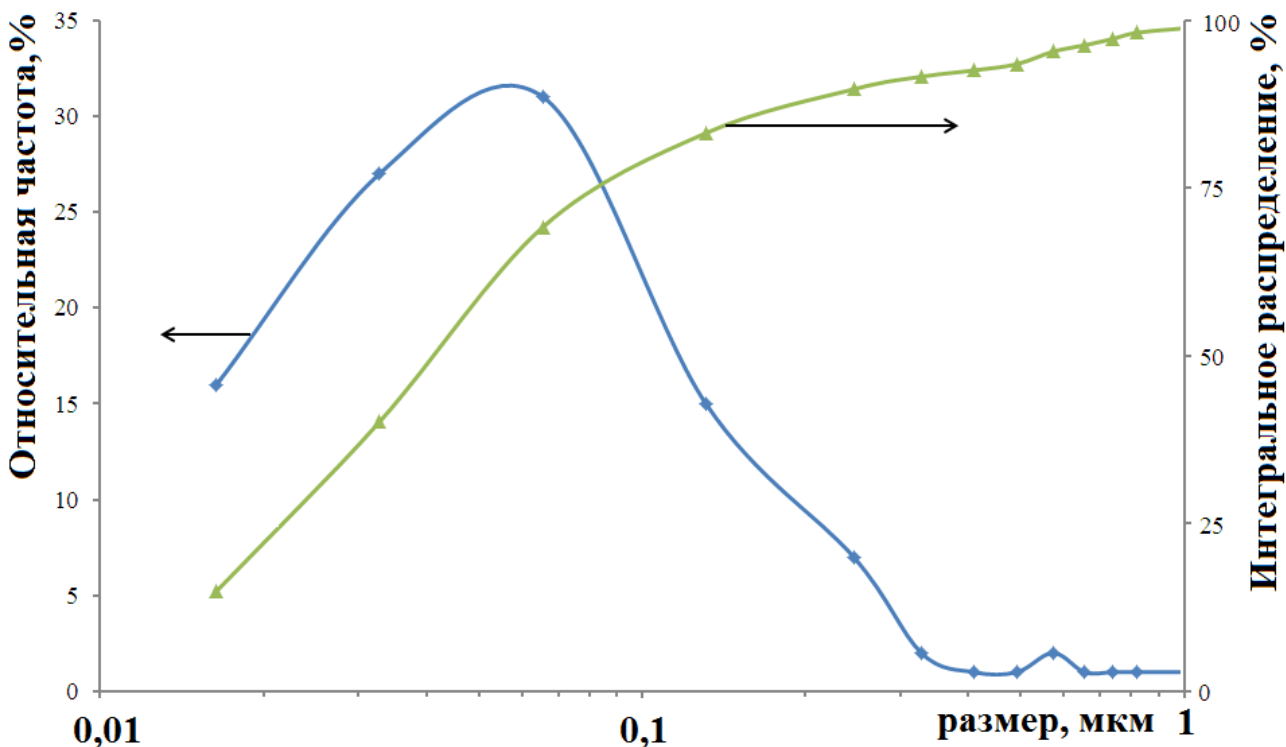


Рисунок 5. Относительная частота и интегральное распределение частиц палладия по размерам

Необходимо отметить, что в отличие от процесса модифицирования катионита КУ-23 крупных частиц в растворе находящимся в контакте с волокном обнаружено не было.

Полученные частицы оказались стабильны длительное время (в течение нескольких месяцев).

Была проведена реакция каталитического восстановления о-нитрофенола водородом на полученном материале. Как видно на рис. 6 нитрофенол эффективно восстанавливался на катализаторе. Проведение реакции в контакте с воздухом привела к тому, что полученный о-аминофенол быстро окислялся с образованием бензохинонимина. В соответствии с квантовыми расчетами бензохинонимин имеет энергетические переходы соответствующие 217, 220, 247, 285, 411 нм, что дает хорошее соответствие наблюдаемому спектру с максимумами при 227, 285, 415 нм. Квантово-химические расчеты электронного спектра бензохинонимина

проведены в программе CAChe Work Space 7.5.0.85 с методом ZINDO и оптимизацией геометрии с использованием параметров MM3.

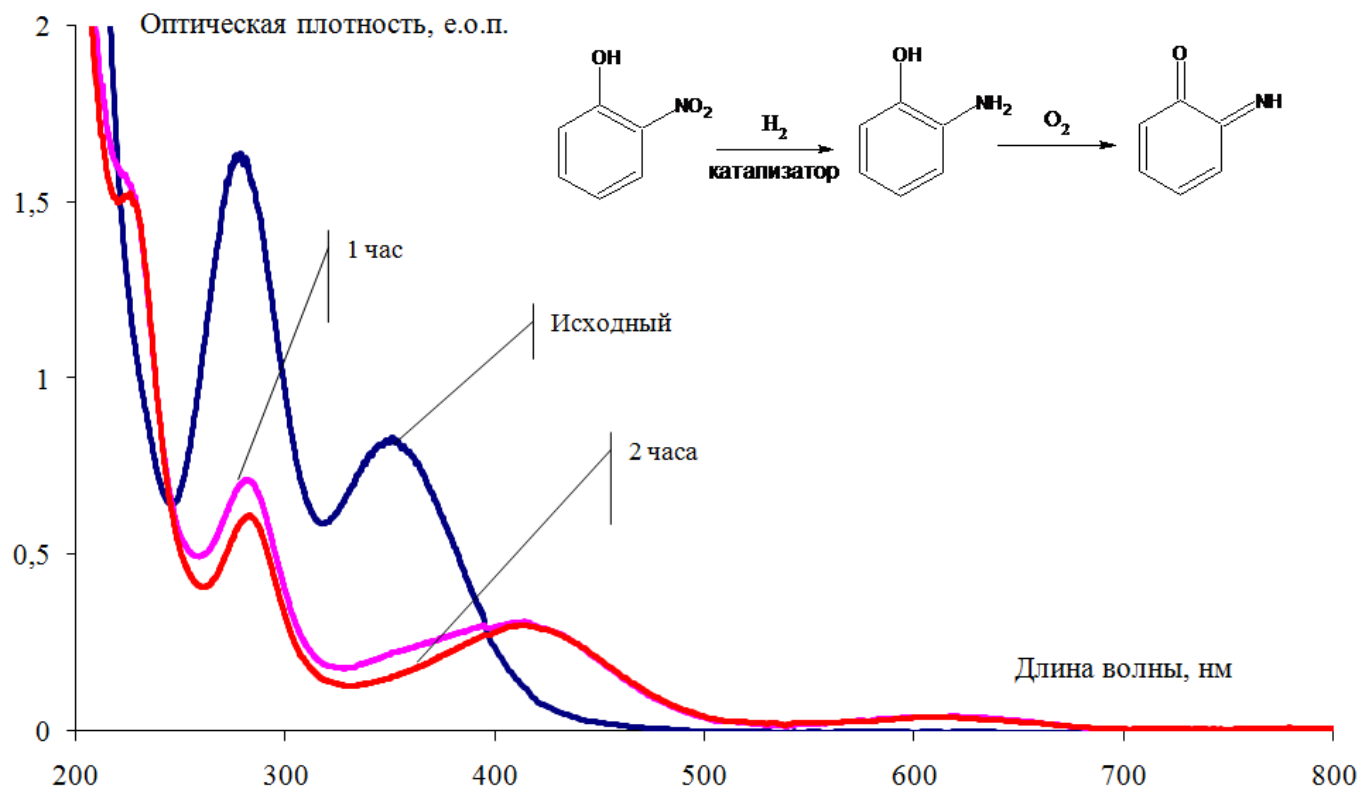


Рисунок 6. Восстановление о-нитрофенола в водном растворе с $\sim 10^{-3}$ моль/л водородом на палладиевом катализаторе

Аналогичным образом была проведена модификация лавсана наночастицами серебра, меди, никеля, кобальта.

Результаты по определению количества восстановленного никеля показывают, что при дозе 8 кГр весь никель полностью переходит в металлическое состояние.

Непосредственная визуализация наночастиц никеля не была произведена ввиду того, что время подготовки образца к исследованию на микроскопе значительно превышало время жизни частиц никеля на воздухе, однако, при взаимодействии дезаэрированного раствора серебра с модифицированным лавсаном образовывались наночастицы серебра с широким распределением по размерам: крупные ~ 300 нм и мелкие < 10 нм рис.7.а

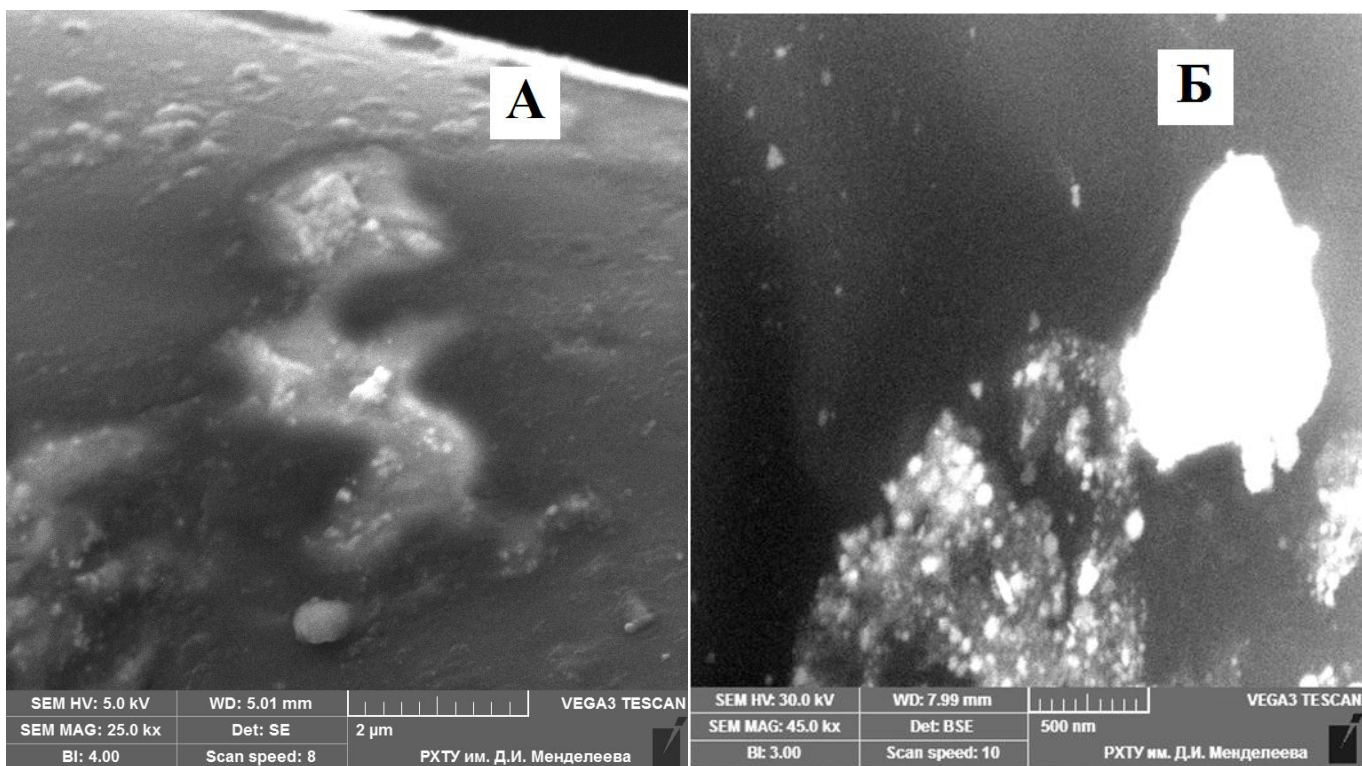


Рисунок 7. Фотографии частиц *a* – серебра и *б* – меди на волокне лавсана

Результаты сканирующей электронной микроскопии образца, содержащего ионы меди, представлены на рис. 7.б.

Из представленных данных видно, что, как и в случае с ионами палладия, размеры получаемых частиц сильно различаются. Обнаруживаются как малые частицы, с размером примерно 10 нм, так и большие, с размером более 500 нм, однако в большинстве случаев такие большие агломераты являются тонкими пластинами с толщиной ~100 нм.

При нахождении в воздушной среде частицы стабильны и значительных изменений в них не происходит.

Установлено, что каталитической активностью, в реакции восстановления метиленового голубого молекулярным водородом, обладали все модифицированные волокнистые материалы, в то время как на исходном лавсане и лавсане модифицированным акриловой кислотой реакция восстановления не происходила.

Синтез композиционного материала на основе пористого материала (Полисорб)

Для оценки изменений в адсорбционных свойствах полисорба до и после модификации сорбент исследовали с помощью газовой хроматографии. Результаты исследования адсорбции водорода на порпаке до и после модифицирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Время удержания водорода на модифицированном сорбенте, с

№	Т, °С	Исходный полисорб	Облучённый полисорб	
			Ni ²⁺	Ni ⁰
1	50	0,24	0,25	0,44

Как видно из таблицы введение никеля, как в ионной, так и в металлической форме приводит к увеличению времени выхода водорода, что говорит об эффективной сорбции водорода на никеле. Металлический никель проявляет большую сорбционную активность по сравнению с ионным, предположительно, за счет образования кластеров никеля на поверхности сорбента.

Анализ термоадсорбционных характеристик различных классов соединений показал снижение теплоты адсорбции различных классов веществ на полисорбе модифицированном ионами и частицами металлов табл. 2.

Одновременно с этим происходило увеличения коэффициента разделения спиртов и ароматических соединений на сорбенте модифицированном ионами металлов. Коэффициент разделения алканов и хлорметанов снижался на сорбенте модифицированном ионами металлов. Для всех изученных классов соединений, восстановление ионов приводило к уменьшению коэффициента разделения рис. 8.

Таблица 3.9. Теплота адсорбции тест веществ на сорбентах

Сорбент \ Вещество	Теплота адсорбции, кДж/моль						
	Акриловая к-та	Медь		Никель		Кобальт	
		Ион	Мет.	Ион	Мет.	Ион	Мет.
Метанол	23,4	20,8	11,9	17,5	14,2	14,2	11,3
Пентан	42,1	41,4	26,5	34,5	28,6	30,5	27,4
Дихлорметан	34,7	33,5	21,5	28,7	25,6	25,6	22,8
Ацетонитрил	36,2	34,1	21,5	26,5	23,4	23,9	20,8
Бензол	50,3	49,9	37,6	42,0	37,9	39,6	36,1

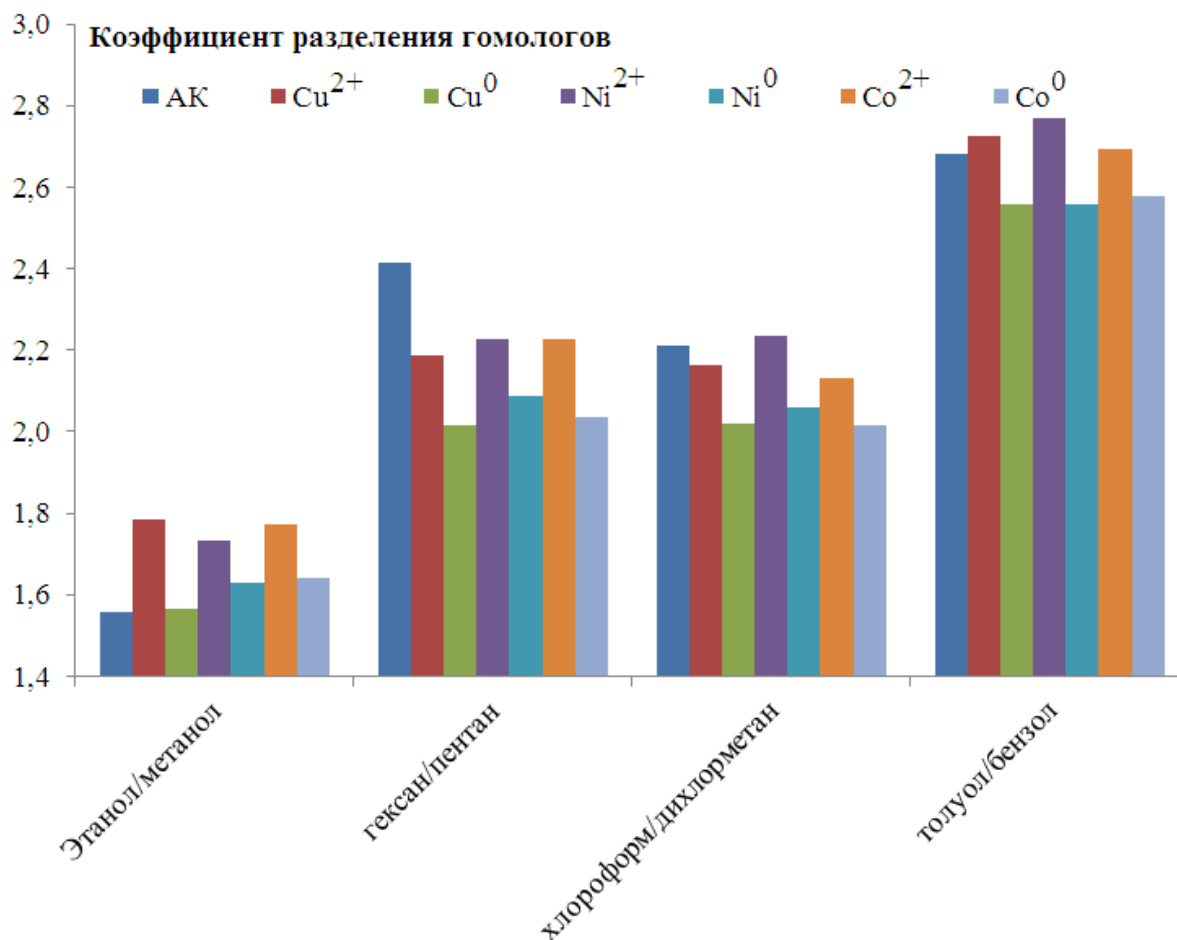


Рисунок 8. Коэффициент разделения гомологов, различных классов соединений, на модифицированных сорбентах

Таким образом, положительного эффекта можно добиться модификацией адсорбента «Полисорб» ионами металлов для последующего применения в процессе разделения спиртов, а также частицами никеля для увеличения адсорбционной способности по отношению к водороду.

Выводы

- Изучено радиационно-химическое восстановление ионов металлов сорбированных на катионите КУ-23. Показано образование частиц металлов, которое сопровождается значительной деструкцией катионита, что делает не возможным его модификацию данным методом.
- Впервые проведен радиационно-химический синтез полимерных материалов (на основе полиэтилентерефталата и полистирола), с поверхностью модифицированной частицами палладия, никеля, кобальта, меди и серебра. Модификация проведена методом радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты, для создания ионнообменных групп на поверхности полимера, и последующего радиационного восстановления адсорбированных ионов.
- Частицы, полученные на поверхности, имеют широкое распределение по размерам в результате агломерации мелких частиц (размером <10 нм) в крупные (размером ~ 1 мкм).
- Определено, что полное восстановление ионов завершается при поглощенной дозе 8кГр.
- Показана каталитическая активность полученного материала в реакции восстановления метиленового голубого и о-нитрофенола молекулярным водородом в водном растворе.
- Получены адсорбционные характеристики (теплота адсорбции, специфическая теплота адсорбции) сорбента «Полисорб» модифицированного ионами и частицами меди, кобальта и никеля. Показано, улучшение адсорбционных

характеристик по отношению к спиртам при модификации ионами металлов, а по отношению к водороду модификацией частицами никеля.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ко Ко Паинг, Э.П. Магомедбеков, А.А. Фенин Синтез модифицированных никелем волокнистых материалов. // Химическая технология. 2013. Т.13 №2-2013 стр.86-91
2. Ко Ко Паинг, Э.П. Магомедбеков, А.А. Фенин Синтез волокнистых материалов модифицированных наночастицами никеля. Сборник Тезисов I Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2012» / Отв. ред. А.В. Герасимов.– Казань.: СМУиС, 2012. стр. 180-181
3. Ко Ко Паинг, Магомедбеков Э.П., Фенин А.А. Радиационно-химический синтез нанокomпозиционного материала на основе лавсана модифицированного палладием. Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» / Томский государственный университет. / Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. стр 75
4. Ко Ко Паинг Синтез наночастиц металлов на поверхности полимерных материалов. Сборник Тезисов международной научно-технической конференции «Нанотехнология функциональных материалов (НФМ'2012)» СППУ. - Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2012 стр. 211