



УДК 544.543

Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на поверхности бромированного полистирольного сорбента

Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 28.06.2013 г.

Аннотация

Методом обращённой газовой хроматографии исследован бромированный пористый сополимер стирола и дивинилбензола. Рассчитаны значения удельных удерживаемых объёмов, термодинамические характеристики адсорбции. Оценена полярность поверхности. Установлено, что бромирование ослабляет способность поверхности к специфическим π - π -взаимодействиям. Это приводит к снижению полярности поверхности относительно небромированного полимерного сорбента.

Ключевые слова: пористый полимерный сорбент, обращенная газовая хроматография, полярность

By inverse gas chromatography brominated porous styrene-divinylbenzene copolymer was studied. Specific retention volumes magnitude and thermodynamic characteristics of adsorption were calculated. Surface polarity was evaluated. It is determined, that bromination reduce surface ability to specific π - π interactions. It lead to decrease surface polarity relative to non-brominated polymer sorbent.

Keywords: porous polymer sorbent, inverse gas chromatography, polarity

Введение

Пористые полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола нашли широкое применение в экологическом мониторинге окружающей среды и аналитической химии [1]. За счёт введения в полимеризационную смесь полярных добавок (винилпирролидон, метакриловая кислота, винилпиридин и т.д.) была получена широкая линейка полимерных сорбентов с различающейся полярностью [2-4]. Однако во всех случаях полярность поверхности была не ниже, чем у сорбентов на основе стирола и дивинилбензола. При этом полистирольная поверхность способна к специфическим π - π -взаимодействиям, которые обуславливают её определённую полярность. Поэтому представляет интерес поиск способов уменьшения полярности поверхности таких полимерных сорбентов. В настоящей работе исследованы термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на полимерном сорбенте на основе бромированного стирола и дивинилбензола.

Эксперимент

В качестве объекта исследования был выбран бромированный пористый сополимер стирола и дивинилбензола Sepabeads SP-207 с удельной поверхностью 650 м²/г и средним размером пор 105 Å. Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления, на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором на колонке 500x3 мм в диапазоне температур 130-200 °С. Скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин. В качестве тест-сорбатов были взяты вещества, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Пробы вводились в виде разбавленных паровоздушных смесей на пределе чувствительности детектора. Полученные в таких условиях значения удельных удерживаемых объёмов (V_g) будут равны константам адсорбционно-десорбционного равновесия – константам Генри. Это позволяет рассчитать мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$) и энтропии адсорбции ($-\Delta S$), кДж/моль и Дж/моль·К соответственно, из зависимости $\ln V_g$ от $1/T$:

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

Мольные изменения свободной энергии рассчитывались по формуле:

$$\Delta F = -RT \ln V_g \quad (2)$$

Полярность поверхности оценивалась методом линейного разложения энергии адсорбции по следующей формуле:

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5 \quad (3)$$

где K_1 – K_5 – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные. Коэффициент K_5 также характеризует дисперсионные взаимодействия. α_B , μ_B , W_B^a , W_B^d – поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата, соответственно; k – константа Больцмана. Для каждого тест-сорбата составлялось уравнение, и система из 12 уравнений решалась методом линейного многофакторного регрессионного анализа с помощью программы Регрессия 2.3. Полярность измерялась как сумма вкладов специфических взаимодействий молекул адсорбата, отнесённая к числу молекул:

$$P = \frac{\sum (\Delta F_n^{new} / \Delta F_n)}{n_{сорбатов}} \cdot 100\% \quad (4)$$

где $n_{сорбатов}$ – количество тест-сорбатов, применявшихся для построения системы уравнений (3).

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены значения удельных удерживаемых объёмов, мл/г, при нескольких температурах на изучаемом сорбенте. Как видно из таблицы, с увеличением температуры удерживаемые объёмы падают, а в гомологических рядах – растут. Установлено, что линейные молекулы удерживаются лучше разветвлённых, а в ряду *n*-бутанол – изо-бутанол – трет-бутанол удерживание падает, что характерно для полимерных сорбентов [2]. При сравнении гексана, циклогексена и бензола заметно, что удерживание циклогексена наибольшее, а V_g гексана и бензола равен. Это отличается от закономерностей удерживания на пористых полимерах на основе стирола и дивинилбензола, где бензол удерживается

сильнее, за счёт π - π – взаимодействий с бензольными кольцами поверхности и частичной абсорбции в объём полимера [2,5]. Таким образом, бромирование приводит к некоторому снижению способности поверхности к специфическим взаимодействиям.

Удерживание адамантана заметно ниже, чем у имеющего такое же количество атомов углерода декана. Это свидетельствует о том, что молекула адамантана будет взаимодействовать с поверхностью не всеми атомами углерода.

В табл. 2 приведены термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на изучаемом полимерном сорбенте, а также коэффициенты линейной корреляции уравнения (1). Как следует из полученных данных, гексан в сравнении с циклогексеном и бензолом имеет большие значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$. Это обусловлено большей конформационной гибкостью молекулы гексана, способной сорбироваться на поверхности всеми атомами углерода.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объёмы V_g , мл/г, при различных температурах на бромированном полимерном сорбенте

адсорбат	V_g , мл/г			
	150 °С	170 °С	180 °С	200 °С
этанол	17	9	6	2
пропанол	43	16	13	8
бутанол	122	46	36	21
пентанол	378	151	107	66
изопропанол	29	18	15	9
изобутанол	98	39	30	21
третбутанол	56	24	16	8
изопентанол	335	110	82	52
пентан	41	17	14	8
гексан	126	48	37	21
гептан	340	112	86	51
изооктан	478	154	120	62
октан	906	275	192	113
нонан	-	1009	640	277
декан	-	2570	2074	1346
адамантан	-	-	1324	582
ундекан	-	-	3387	1187
додекан	-	-	8187	2540
циклогексен	-	-	54	22
этилацетат	92	41	31	16
бутилацетат	-	-	223	98
пиридин	303	136	106	68
бензол	115	53	36	16
толуол	333	127	88	56

Молекула адамантана адсорбируется с энергией меньше, чем у декана и нонана, но большей, чем у октана. Это говорит о взаимодействии с поверхностью как минимум 8 атомов углерода адамантана, что свидетельствует о высокой фрактальности поверхности. В то же время, $-\Delta S$ адсорбции адамантана ниже, чем для октана. Это говорит о стерических затруднениях при адсорбции молекулы адамантана на поверхности бромированного полимера.

Таблица 2. Мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$), кДж/моль и энтропии ($-\Delta S$), Дж/моль·К сорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на изучаемом сорбенте

сорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	R^2	сорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	R^2
этанол	46	84	0.9956	нонан	75	110	0.9989
пропанол	57	93	0.9879	декан	83	118	0.9998
бутанол	64	157	0.9935	адамантан	71	97	0.9977
изопропанол	43	74	0.9946	ундекан	92	135	0.9956
изобутанол	53	86	0.9989	додекан	106	159	0.9988
третбутанол	48	80	0.9963	циклогексан	50	78	0.9973
изопентанол	65	105	0.9918	циклогексен	44	55	0.9879
пентан	46	79	0.9979	этилацетат	56	94	0.9978
гексан	52	83	0.9999	бутилацетат	72	115	0.9992
гептан	64	101	0.9989	пиридин	41	56	0.9996
изооктан	54	79	0.9984	бензол	44	65	0.9974
октан	68	104	0.9989	толуол	56	86	0.9977

Из данных табл. 2 было рассчитано, что инкремент CH_2 -группы для линейных молекул спиртов и алканов составляет соответственно 9 и 8,1 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что механизм адсорбции молекул спиртов и алканов будет близок. Следовательно, спирты будут взаимодействовать с поверхностью преимущественно углеводородным радикалом.

Таблица 3. Вклад межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, Э/Д – электронодонорные, Э/А – электроноакцепторные) в значение $-\Delta F$, %, а также полярность Р изучаемом сорбенте, в сравнении с полимерным сорбентом на основе стирола и дивинилбензола

адсорбат	бромированный стирол-дивинилбензол				стирол-дивинилбензол			
	Д	ИО	Э/Д	Э/А	Д	ИО	Э/Д	Э/А
гексан	92	8	0	0	93	7	0	0
гептан	92	8	0	0	93	7	0	0
октан	92	8	0	0	93	7	0	0
циклогексан	92	8	0	0	93	7	0	0
бензол	83	7	0	10	82	6	0	11
толуол	81	9	0	10	81	8	0	11
этанол	46	22	32	0	42	21	37	0
н-пропанол	52	20	28	0	49	19	32	0
н-бутанол	56	19	25	0	54	17	28	0
изопропанол	51	21	27	0	49	20	31	0
изобутанол	56	19	25	0	54	17	28	0
этилацетат	55	21	0	24	53	19	0	27
Р	29.4				30.3			

Результат вычисления полярности и вкладов межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции приведён в табл. 3. В качестве образца сравнения был взят небромированный пористый полимерный сорбент на основе стирола и дивинилбензола. Установлено, что полученные данные не зависят от выбора температуры эксперимента. Как видно из таблицы, в результате бромирования общая полярность поверхности будет снижаться. Таким образом,

изучаемый полимер будет представлять собой первый пористый полимер с полярностью меньше, чем у сополимеров стирола и дивинилбензола. Однако, бромирование не приводит к заметному блокированию специфических межмолекулярных взаимодействий, так как полученная величина полярности будет существенно выше, чем для абсолютно неполярной графитированной термической сажи ($P=20$).

Из табл. 3 выявлено, что снижение полярности обеспечивает уменьшение вкладов донорно-акцепторных взаимодействий. Это закономерно, так как бром за счёт большого размера атома может блокировать взаимодействия с π -электронной плотностью бензольных колец. При этом вклад ориентационных и индукционных взаимодействий остаётся практически неизменным.

Заключение

Таким образом, в работе установлено, что бромированный сополимер стирола и дивинилбензола будет иметь меньшую полярность, чем его небромированный аналог. Однако бромирование не приводит к существенному снижению вклада специфических взаимодействий в энергию адсорбции.

Изученный в настоящей работе полимер может быть рекомендован как более гидрофобный сорбент для извлечения микропримесей из атмосферы и воды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект 14-03-31025 мол_а, и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания

Список литературы

1. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 752 с.
2. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 166 с.
3. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. и др. Исследование химии поверхности полимерных сорбентов методом обращённой газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 1991. Т 65. С. 1671
4. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания // Журн. физ. химии. 1989. Т 63. №9. С. 2533
5. 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

Гуськов Владимир Юрьевич – ст. преподаватель, к.х.н., химический факультет, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 273-67-21, Уфа

Гайнуллина Юлия Юрьевна – аспирант, химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

Кудашева Флорида Хусаиновна – профессор, д.х.н., химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

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

Gainullina Yulia Yu. – post-graduateed student, Bashkir State University, E-mail: umashkova@mail.ru

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