

Исследование кислотно-основных свойств поверхности полимерных волокнистых материалов

Лысак И.А.^{1,3,†}, Лысак Г.В.³, Малиновская Т.Д.², Скворцова Л.Н.³, Потеев А.И.¹

[†]h-0-h@yandex.ru

¹ Сибирский физико-технический институт ТГУ, Новособорная пл. 1, 63050 Томск

² ФГБОУ ВПО Томский государственный архитектурно-строительный университет, Соляная пл. 1, 634003 Томск

³ ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина 36, 634050 Томск

Acid-base properties of surface of polymeric fibrous materials

I.A. Lysak^{1,3}, G.V. Lysak³, T.D. Malinovskaya², L.N. Skvorcova³, A.I. Poteev¹

¹ Siberian Physical-Technical Institute TSU, Novosobornaya sq., 1, 634050, Tomsk

² Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya sq., 2, 634003, Tomsk

³ National Research Tomsk State University, Lenina Avenue, 36, 634050, Tomsk

Методом потенциометрического титрования исследованы свойства поверхности полипропиленового волокнистого материала в водных и водно-диметилформамидных средах. Выявлено, что активные центры имеют слабокислотный характер, найдена полная обменная ёмкость и значение силового показателя (рКа). Установлена возможность использования полипропиленового волокнистого материала в качестве носителя для металлических наночастиц.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, полипропиленовый волокнистый материал, поверхность, протолитические свойства

The properties of the surface of the polypropylene fiber material are investigated by potentiometric titration in water and water-dimethylformamide. Defined slightly acidic nature of the active centers found their full exchange capacity and the value of the logarithmic acid-ionization constant (pKa). The use of polypropylene fiber material as a carrier for metal nanoparticles was justified.

Keywords: potentiometric titration, polypropylene fiber material, surface, protolytic properties

1. Введение

Полимерные волокнистые материалы в последние десятилетия широко масштабно используются для создания композитов, фильтрующих элементов для жидких и газовых сред, адсорбентов для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов, носителей наночастиц различной природы [1, 2]. Область их применения определяется физической природой и химическим составом полимера, структурными и кислотно-основными характеристиками поверхности волокон [3]. Для понимания адсорбционной активности и избирательности полимерных материалов необходимо знание протолитических свойств поверхности волокна, природы и количества активных центров. Однако контроль поверхностных энергетических и кислотно-основных свойств ПВМ с использованием метода анализа поверхности, основанного на изучении явлений смачивания тестовыми жидкостями, затруднителен

вследствие неоднородности и высокой степени дисперсности данных материалов. Методы спектроскопии и термопрограммируемой десорбции дают в основном лишь информацию о качественных характеристиках, так как, в значительной мере, определяются объемными свойствами вещества. Адсорбционно-химический метод, базирующийся на исследовании процессов адсорбции из водных и неводных растворов, отличается высокой степенью надежности, экспрессен, прост и мобилен в аппаратном оформлении [4]. В настоящее время он главным образом используется для определения поверхностной кислотности мелкодисперсных материалов. Для исследования поверхности полимерных волокнистых материалов данный метод практически не применяется.

Поскольку активные центры поверхности полимерных волокон характеризуются слабыми протолитическими свойствами, для оценки их количества и силовых

показателей (pK_a) целесообразно применение метода потенциометрического титрования в неводных или смешанных растворителях, способных усиливать донорно-акцепторные свойства. В настоящей работе представлены результаты изучения кислотно-основных свойств поверхности полипропиленового волокнистого материала в водных и водно-диметилформамидных (ДМФА) средах.

2. Материалы и методики исследований

В качестве объекта исследования были выбран выпускаемый промышленно волокнистый материал фирмы Микрофайзер (Германия), полученный методом аэродинамического формирования из расплава полипропилена (далее ПВМ).

Отбор серии образцов был проведен в соответствии с ГОСТ 10213.0-2002 [5]. Известно, что кислотно-основные свойства поверхности ПВМ обусловлены наличием кислородосодержащих групп, являющихся результатом окисления при термодеструкции полипропилена в процессе аэродинамического диспергирования расплава [6].

Для выяснения природы активных центров ПВМ была получена зависимость электродвижущей силы (E) от времени пребывания волокна в воде. Также было проведено потенциометрическое титрование ПВМ 1М растворами HCl и $NaOH$. С целью усиления кислотных центров в качестве органического растворителя был выбран ДМФА (ХЧ, ГОСТ 20289-74), который характеризуется более основными свойствами, чем вода, имеет большую протяжённость шкалы кислотности (24,7) и, вследствие этого, большую дифференцирующую способность [7]. Для изучения слабокислотных свойств карбоксильных катионитов перспективным является смешанный растворитель «вода-ДМФА» с массовой долей ДМФА 60% [8].

Методика эксперимента: навеску образца массой 100 мг заливали раствором с разным соотношением титранта с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и чистого растворителя. Общий объём раствора составлял 10 мл. По достижении равновесия в растворе измеряли E или pH и строили кривые титрования в координатах $E - V_T$ ($pH - V_T$), где V_T – объём титранта. Для точного определения V_T в точке эквивалентности (ТЭ) строили дифференциальные кривые титрования в координатах $\Delta E/\Delta V - V$, представляющие зависимость изменения потенциала (ΔE) от объёма добавленного титранта (ΔV). Из кривых титрования определяли полную обменную ёмкость (ПОЕ). Значения силовых показателей активных центров (pK_a) в воде определяли по линеаризованным кривым титрования в координатах уравнения Гендерсона-Гассельбаха ($pH - \lg \alpha/(1-\alpha)$):

$$pH = pK_a + n \lg \alpha/(1-\alpha),$$

где α – степень в данный момент титрования, или в неводных средах по уравнению:

$$pK_a = (E_0 + E_{0,5})/0,059,$$

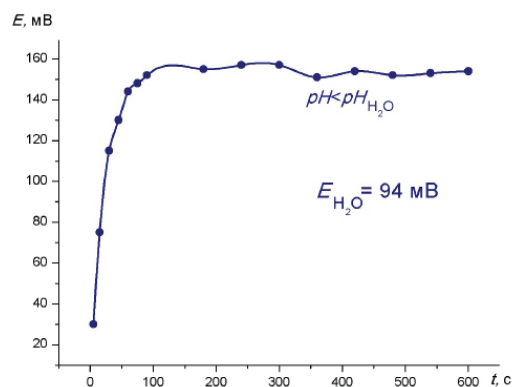


Рис. 1. Протолитические свойства полипропиленового волокнистого материала в воде.

где E_0 – потенциал электродной системы в данном растворителе, В (определяется по сильному протолиту – $HClO_4$), $E_0 = 0,5В$; $E_{0,5}$ – потенциал полунейтрализации активных центров, В (определяется из кривой титрования).

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость потенциала водной среды в присутствии волокна от времени. Значение потенциала системы за первые 5 минут изменяется от 30 мВ до 160 мВ, что может быть обусловлено наличием кислотных центров в исходном материале, поскольку потенциал чистого растворителя – воды равен 94 мВ, т.е. вода подкисляется. При этом видно, что кислотные свойства поверхности носителя выражены достаточно слабо. Слабокислотный характер активных центров ПВМ проявляется и в форме кривой потенциометрического титрования волокна в воде раствором $NaOH$, на которой практически отсутствует скачок потенциала. При титровании исходного волокна в воде раствором HCl также не наблюдается скачка на кривой его потенциометрического титрования. Очевидно, активные центры кислотного и основного типа выражены настолько слабо, что количественная оценка их протолитических свойств в воде не представляется возможным.

На рисунке 2 представлена кривая титрования исходного ПВМ раствором $NaOH$ в водно-ДМФ среде. Видно, что кривая (1) имеет выраженный скачок титрования. С помощью дифференциальной кривой (2) уста-

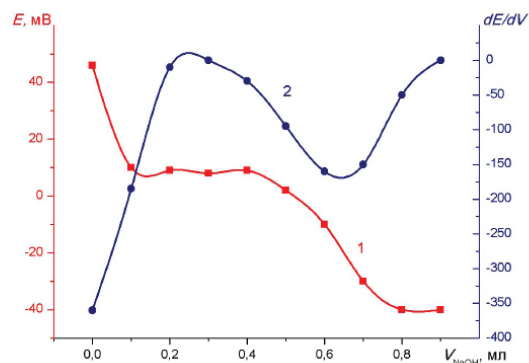


Рис. 2. Кривые титрования исходного полипропиленового волокнистого материала в водно-ДМФА среде: 1 – интегральная, 2 – дифференциальная.

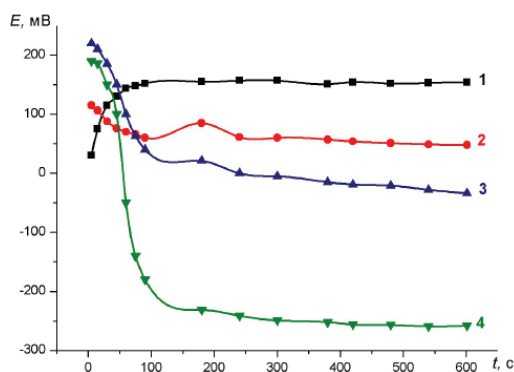
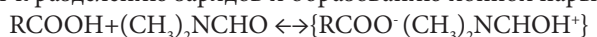


Рис. 3. Протолитические свойства ПВМ в водно-ДМФА средах, если потенциал растворителя с массовой долей ДМФА: 1 – 0 %, $E=94$ мВ; 2 – 20 %, $E=40$ мВ; 3 – 40 %, $E=-8$ мВ; 4 – 100 %, $E=-252$ мВ.

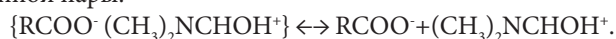
новлен объём титранта в ТЭ и рассчитана ПОЕ волокна по кислотным центрам. Полная обменная емкость ПВМ в данных условиях равна 0,012 ммоль/г. Следовательно, исследуемый материал имеет низкую ёмкость по кислотным центрам, которая на несколько порядков меньше, чем у синтетических сорбентов (5 ммоль/г).

Полученное значение $pK_a = 8,34$ активных центров близко к силовым показателям карбоксильных групп уксусной кислоты в водно-ДМФА растворе [9]. Следовательно, поверхностные кислотные центры ПВМ можно идентифицировать, как карбоксильные группы. Подтверждением этому являлись результаты ИК-спектроскопии: в ИК-спектрах ПВМ были обнаружены полосы поглощения в областях 1720 см^{-1} и 1645 см^{-1} , соответствующие валентным асимметричным и симметричным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе [10].

Значения pK_a активных центров в смешанном растворителе вода-ДМФА существенно ниже, чем pK_a мономерного аналога CH_3COOH в воде ($pK_a = 5,7$). Это связано с тем, что в растворителях с диэлектрической проницаемостью <40 преобладают процессы ассоциации, приводящие к образованию ионных пар. То есть, при внесении слабокислотного протолита в растворитель сначала происходит ионизация кислоты, что приводит к разделению зарядов и образованию ионной пары:



затем протекает полная или частичная диссоциация ионной пары:



Это объясняет характер зависимостей (рисунок 3) установления протолитического равновесия в воде и водно-ДМФА средах с различным содержанием органического растворителя.

В воде и в смешанных растворителях с малой долей ДМФА процесс диссоциации кислотных центров волокна приводит к смещению зависимостей в более кислую область. При больших содержаниях ДМФА и в чистом органическом растворителе значение равновесного потенциала стремится к потенциалу растворителя, что может наблюдаться, когда процесс обрывается на стадии образования ионной пары. Так как на поверхности полимерного материала имеются карбоксильные группы, то при их диссоциации образуется один сложный высокомолекулярный поливалентный ион и большое

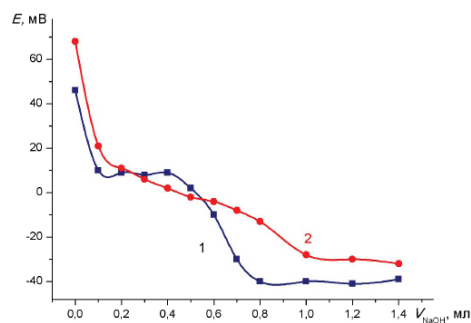
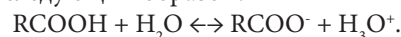


Рис. 4. Изменение формы кривой титрования полипропиленового волокнистого материала раствором NaOH в водно-ДМФА среде во времени: 1 – 10 мин; 2 – 24 часа.

количество простых маловалентных ионов. Ионизация происходит следующим образом:



Ионы водорода смещают реакцию влево, и при низких значениях pH процесс диссоциации карбоксильных групп не происходит. Следовательно, ПВМ, благодаря наличию на своей поверхности карбоксильных групп, может в ионизированном состоянии связывать в комплексы металлы, а при низких значениях pH стабилизировать активные компоненты посредством образования водородных связей между водородом гидроксила и атомом кислорода, находящимся на поверхности частиц. Хотя энергия водородной связи невелика, недиссоциированные карбоксильные группы способствуют предварительному закреплению на поверхности волокон металлосодержащих наночастиц. Следовательно, поверхность ПВМ может быть модифицирована металлическими наночастицами, с их последующим закреплением, например, в поле СВЧ излучения, как в работах [11, 12].

При построении кривых титрования было замечено (рисунок 4), что через 24 часа и более скачок смещается по оси абсцисс, что может указывать на изменение конформационного состояния волокна, связанное с разрушением водородных связей между активными центрами и участие этих групп в процессе титрования.

Заключение

Методом потенциометрического титрования ПВМ в воде и водно-ДМФА среде определены природа протолитических центров, их полная обменная ёмкость и значение pK_a . Установлено, что поверхностные кислотные центры ПВМ представлены карбоксильными группами, которые в ионизированном состоянии способны образовывать хелатные комплексы с ионами металлов. Исследуемый материал имеет низкую ёмкость по этим кислотным центрам, которая на несколько порядков меньше, чем у известных синтетических сорбентов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ПВМ, благодаря наличию на своей поверхности карбоксильных групп, позволяет модифицировать его поверхность металлосодержащими наночастицами, придавая ей тем самым уникальные свойства, например, фотокаталитические или бактерицидные.

Таким образом, метод потенциометрического титрования позволяет получать информацию о взаимосвязи

кислотно-основных характеристик поверхности ПВМ и их функциональных свойств, что обуславливает область их применения и формирует научную основу для создания новых высокоэффективных композиционных материалов.

Литература

1. L.S. Pinchuk, V.A. Goldade., A.V. Makarevich, V.N. Kestelman. Melt Blowing: equipment, technology, and polymer fibrous materials. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 212 (2002).
2. K.E. Perepelkin. Structure and structural mechanics of polymer fibres: current concepts. Fibre Chemistry, January, **41**(1),9 (2009).
3. S.P. Papkov. Polymeric fibrous materials. - Moscow. Chemistry, 224 (1986). (in Russian) [Папков С. П. Полимерные волокнистые материалы / С. П. Папков. - М.: Химия, 1986. - 224 с.]
4. K.V. Ikonnikova. Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of solid surfaces: a training manual / [etc.] - Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 85(2011). (in Russian) [Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова [и др.] - Томск: Изд-во ТПУ, 2011. - 85с.]
5. GOST 10213.0-2002 Staple fiber and tow chemical. Acceptance rules and the method of sampling. IEC Standards Publishing House (in Russian) [2003 ГОСТ 10213.0-2002 Волокно штапельное и жгут химические. Правила приемки и метод отбора проб. ИПК Издательство стандартов, 2003.]
6. P. Moore Edward, Jr. Carl Hanser. Polypropylene handbook, Munich, 439 (1996).
7. V.V. Aleksandrov. Acidity nonaqueous solutions. Kharkov: Visha School, Academy of at Kharkov. university, 152 (1981).(in Russian) [Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. - 152 с.]
8. O.V. Chashina, L.N. Skvortsova. The acidic properties of macroreticular ion exchange resins in water-DMF media // Proceedings of the All-Union. Conf. «Acid-base balance and solvation in non-aqueous media.» Kharkov. 68 (1987). (in Russian) [Чашина О.В., Скворцова Л.Н. Кислотные свойства макросетчатых ионитов в водно-ДМФ средах // Материалы Всес. Конф. «Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах». Харьков. 1987. С.68.],
9. Y.A. Fadeeva, L.P. Safonova. Dissociation constant of acetic acid in (N,N-dimethylformamide + water) mixtures at temperature 298.15 K // J. Solut. Chem. 40(6), 980(2011).
10. I. Dehanta. Infrared spectroscopy of polymers. - Moscow: Chemistry, 471 (1976). (in Russian) [Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И. Деханта. - Москва: Химия, 1976. - 471 с.]
11. G.V. Lysak, I.A. Lysak., A.V. Shabalina, T.I. Izaak, T.D. Malinovskaya. Study of oxide nanostructure catalysts on polypropylene carrying agents for the removal of organic contaminants from water. Russian Journal of Applied Chemistry. **83**(12), 2193 (2010).
12. M.S. Zhukovsky, S.V. Vazhenin, S.A. Beznosjuk, G.V. Lysak, I.A. Lysak, T.D. Malinovskaya. Formation of silver nanoparticles on polypropylene microfibrillar carriers. Russian Physics Journal. **54**(7), 739(2011).