

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

О.В. Манаенков<sup>1,2</sup>, О.В. Кислица<sup>1,2</sup>, В.Г. Матвеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, г. Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Разработана методика синтеза полимерных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола (СПС), обладающих магнитными свойствами. Методика основана на восстановлении солей железа многоатомными спиртами при высокой температуре в инертной атмосфере. Получаемые сорбенты сохраняют исходные характеристики: развитую удельную площадь поверхности, микро-мезопористый характер, приобретая магнитные свойства, что даёт возможность их использования в качестве магнитноотделяемых сорбентов, носителей активной фазы гетерогенных каталитических систем.

**Ключевые слова:** сверхсшитый полистирол, сорбент, магнетит, материалы с магнитными свойствами.

Сверхсшитый полистирол (СПС) – самопроизвольно образующаяся в ходе синтеза пористая структура, обладающая высокой степенью сверхсшивки (более 100 %), сформированная из жёстких полостей диаметром около 2-3 нм [1]. Микро-мезопористый характер полимерной матрицы СПС, развитая удельная площадь поверхности (обычно около 1000 м<sup>2</sup>/г) обуславливают превосходные сорбционные свойства материала. Сорбенты на его основе сочетают одновременно высокую ёмкость, способность к набуханию в растворителях различной природы, селективность с простотой регенерации, хорошие кинетические характеристики, устойчивость в агрессивных средах и отсутствие объёмных изменений при смене ионной силы, pH или типа среды [2].

К другим достоинствам СПС относятся его механическая прочность, химическая и термическая (до 400 °С) стабильность. Все эти обстоятельства, помимо прочего, делают СПС отличной альтернативой традиционным подложкам (С, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др.), используемым для синтеза гетерогенных каталитических систем [3, 4].

Особенности структуры СПС создают широкие возможности для его использования в качестве матрицы для нанокompозитов. Перемещение и агломерация частиц внедрённых в полости СПС затруднены вследствие малого размера пор и каналов сети. Так как параметры сетки определяются условиями синтеза, то размер пор

различается незначительно. Этот факт имеет наибольшее значение при создании, в частности, катализаторов, так как укрупнение частиц снижает внутреннюю поверхность включенных частиц, а, следовательно, и активность катализатора [5].

В этой связи, представляет интерес модификация СПС с целью придания ему магнитных свойств. Существует два метода получения магнитных полимерных сорбентов: синтез магнитных наночастиц (МНЧ) в порах матрицы и синтез полимера в присутствии МНЧ. Первый метод является самым простым и сводится к химическому осаждению магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) из солей железа (II) и (III) водным раствором аммиака в порах СПС [6]. Например, Пастухов с коллегами [7] создали магнитный нанокompозитный материал на основе СПС марки MN200. Для введения наночастиц гидроксида железа в вышеуказанные нейтральные полимеры они пропитывались раствором солей Fe (II) и Fe (III), а затем обрабатывался водным раствором аммиака. Было показано, что в микропористых композитах импрегнированные наночастицы магнетита имеют размер до 6 нм, а в СПС бипористого типа (с микро- и макропорами) встречаются и более крупные наночастицы магнетита размером  $\sim 16$  нм. По результатам сорбционных исследований установлено, что нанокompозитные магнитные сорбенты так же, как и исходные СПС, являются эффективными сорбентами с высокой ёмкостью по отношению к некоторым физиологически активным соединениям.

В представленной работе предложена новая методика синтеза магнитноотделяемых композитов на основе СПС MN270 (нефункционализированного), обладающих высокой намагниченностью насыщения, которые могут быть использованы непосредственно в качестве сорбентов, или в качестве носителей для гетерогенных каталитических систем.

### **Методы и методики**

Композиты состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270}$  синтезировали по следующей методике.  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяли в 95 %-ном этаноле. К полученному раствору прибавляли СПС марки MN270, тщательно перемешивали и оставляли на 10-15 мин. Далее в раствор вносили навеску ацетата Na. Смесь высушивали до полного удаления этанола. Порошок смачивали этиленгликолем, помещали в кварцевую трубку, которую продували аргоном. Трубку нагревали в электропечи до  $300^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 5 ч в токе аргона. Синтезированный порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270}$  несколько раз промывали водой, затем этанолом и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу.

Термическая стабильность исходного образца СПС MN270 исследовалась с помощью термогравиметрического анализатора TG 209

IRIS (NETZSCH, Германия). Значения удельной площади поверхности образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота посредством анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100 (США). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с помощью микроскопа JEM1010 (США). Магнитные свойства образцов определяли с помощью вибрационного магнетометра VIBRACH (ТвГУ, Россия). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводили на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 (Германия).

### Результаты и обсуждения

Для установления термической стабильности полимерной матрицы СПС было проведено термогравиметрическое (ТГ) исследование подготовленного и измельченного полимера (размер частиц менее 60 мкм). Результаты термогравиметрического анализа исходного образца СПС MN270 представлены на рисунке 1. Как было показано, интенсивное, многостадийное, связанное, вероятно, с разрывом метиленовых сшивок, разрушение полимера начинается при температуре около 450 °С.

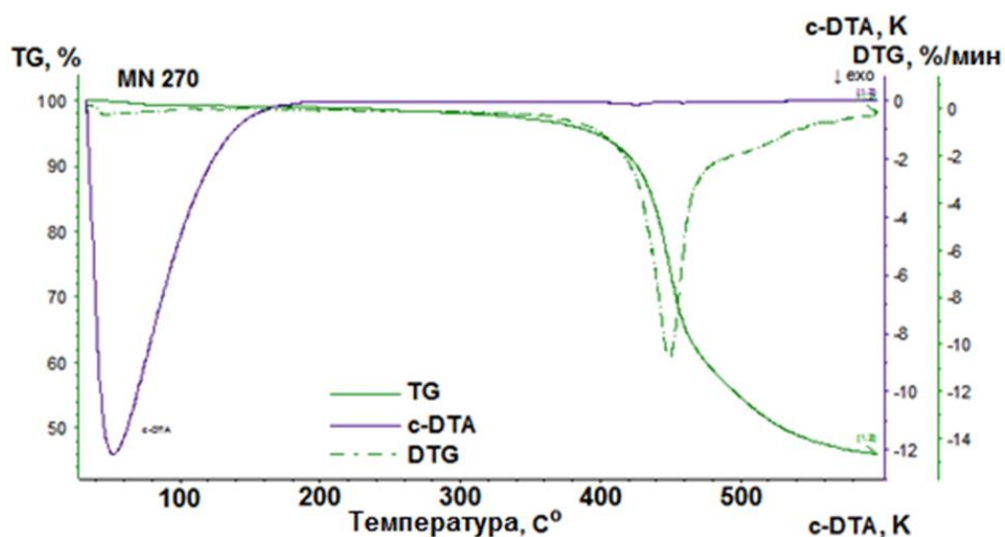


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа СПС MN 270

Этой температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимером – 10 %/мин. В целом, итоговая потеря массы составила приблизительно 55 %. Эти факты подтвердили принципиальную возможность синтеза частиц магнетита в порах полимерной матрицы СПС посредством термического восстановления солей железа при температурах до 400 °С.

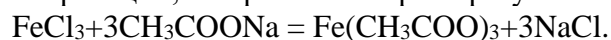
В ходе исследования была оптимизирована методика синтеза частиц магнетита в порах СПС. Использование в качестве прекурсора нитрата железа (III), как в предыдущем исследовании [8], оказалось неприемлемым из-за образования значительного количества кислорода в ходе реакции термодеструкции нитрата ( $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ ), что приводит к разрушению пористой структуры СПС (табл. 1). Из данных таблицы видно, что удельная поверхность такого образца (№ 3) меньше в 45-50 раз, по сравнению с образцом, синтезированным по вышеприведённой методике, с использованием в качестве прекурсора  $\text{FeCl}_3$  (№ 2).

Таблица 1. Удельная поверхность образцов

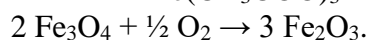
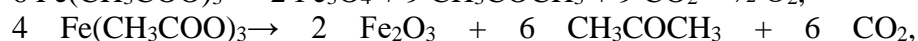
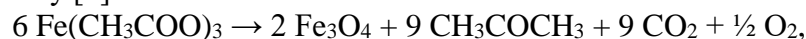
№	Образец	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_L$ , м <sup>2</sup> /г	$S_t$ , м <sup>2</sup> /г
1	СПС MN270	1075	1191	265 <sup>1</sup> ; 807 <sup>2</sup>
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /СПС MN270	450	480	160 <sup>1</sup> ; 289 <sup>2</sup>
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /СПС MN270	11	9	30 <sup>1</sup> ; 0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2</sup> удельная площадь поверхности микропор;  $S_L$  – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);  $S_t$  – удельная площадь поверхности (t-график).

Таким образом, в дальнейшем для синтеза композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /СПС MN270 в качестве прекурсора был использован хлорид железа (III). Тогда реакции, протекающие в процессе синтеза по вышеприведённой методике, можно представить следующим образом. В результате обменной реакции, в порах полимера образуется  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ :



При этом важным является использование 95 % этанола в качестве растворителя для предотвращения гидролиза образующегося ацетата железа. В случае, когда гидролиз не происходит, последующая реакция термического разложения ацетата при 300 °С протекает по следующему механизму [9]:



Стоит отметить то, что в ходе данных реакций, образуется значительно меньшее количество кислорода, которое может быть достаточно быстро вытеснено из зоны реакции постоянной продувкой инертным газом (аргоном), благодаря чему деструктивное воздействие на полимерную матрицу существенно снижается.

Синтезированные образцы композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /СПС MN270 были подвергнуты физико-химическим исследованиям. В таблице 2

представлены результаты элементного анализа, которые показали, что разработанная методика синтеза позволяет получать образцы с заданным содержанием железа в составе магнетита.

Таблица 2. Результаты элементного анализа образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

Образец:	Содержание Fe, %
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:1)*	17,1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:2)	19,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:3)	25,4
* - в скобках указано массовое соотношение исходных СПС и FeCl <sub>3</sub>	

Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что синтезированные композиты являются микро-мезопористыми, а на соотношение микро- и мезопор и их удельную площадь поверхности существенное влияние оказывает введение в полимерную матрицу частиц магнетита (табл. 3).

Таблица 3. Удельная поверхность и объём пор образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>L</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>t</sub> , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г
СПС MN270	1075	1191	265 <sup>1</sup> ; 807 <sup>2</sup> ; 1072 <sup>3</sup>	0,37
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:1)	730	825	224 <sup>1</sup> ; 506 <sup>2</sup> ; 730 <sup>3</sup>	0,22
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:2)	656	752	158 <sup>1</sup> ; 498 <sup>2</sup> ; 656 <sup>3</sup>	0,23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270 (1:3)	450	480	160 <sup>1</sup> ; 289 <sup>2</sup> ; 449 <sup>3</sup>	0,13
<sup>1</sup> удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2</sup> удельная площадь поверхности микропор; <sup>3</sup> общая удельная площадь поверхности; S <sub>L</sub> - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S <sub>БЭТ</sub> – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S <sub>t</sub> – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.				

Было предположено, что формирование частиц магнетита происходит в основном на поверхности СПС и в устьях пор, что приводит закупорке последних и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности и изменению соотношения микро-, мезо- и макропор образцов. Данное предположение было подтверждено результатами ПЭМ. Показано, что (рис. 2) формирование Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> действительно происходит в основном на поверхности, в устьях пор полимерной матрицы СПС. При этом размер частиц магнетита составляет 40 ± 5 нм.

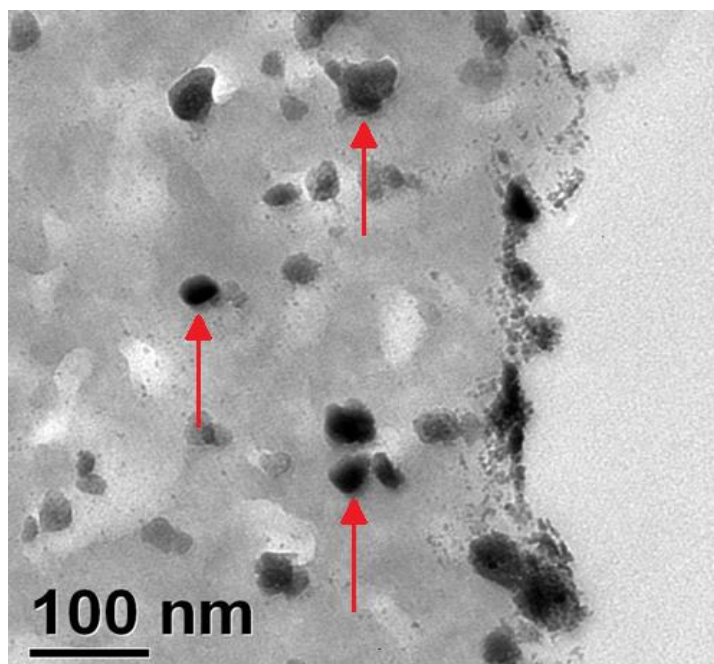


Рис. 2. Частицы магнетита со средним диаметром  $40 \pm 5$  нм.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определён состав поверхности наноконпозитов (табл. 4).

Таблица 4. Состав поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270}$  по результатам анализа методом РФЭС.

Элемент	ат. %	мас. %
C 1s	66,8	45,5
O 1s	25,8	23,5
N 1s	0,2	0,2
Cl 2p	0,4	0,8
Fe 2p <sub>3/2</sub>	3,5	11,1

Также были проведены исследования магнитных свойств  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270}$ . Показано, что экспериментальные образцы обладают высокой намагниченностью насыщения (порядка  $4,0 \pm 0,5$  э.м.е./г, рис. 3), что в пять раз больше, чем значение для магнитноотделяемых катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния, разработанных нами в предыдущих исследованиях [8], и позволяет легко отделять композит от жидкой фазы посредством внешнего магнитного поля. Характерный вид кривых намагничивания говорит о суперпарамагнитном характере образца и подтверждает формирование в порах полимерной матрицы СПС частиц магнетита.

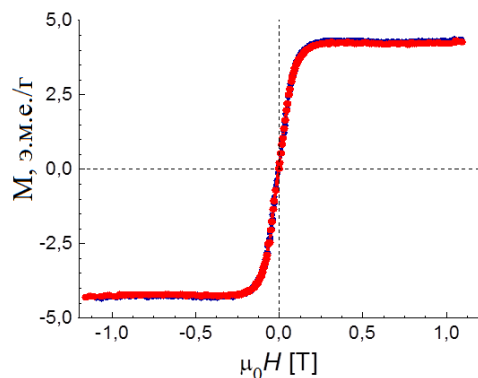


Рис. 3. Кривые намагничивания  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270 (1:3)}$

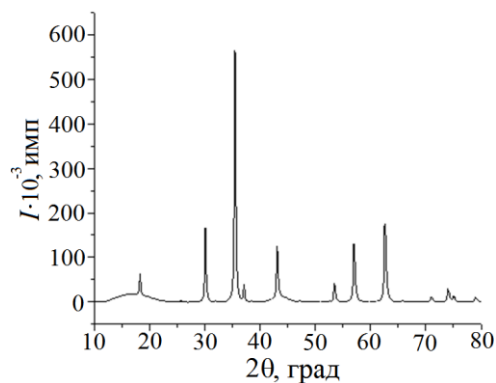


Рис. 4. Дифрактограмма  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270 (1:3)}$

Магнетитовая природа магнитных частиц была также подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракцией. Дифрактограмма  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{СПС MN270}$  (рис. 4) содержит набор чётких брэгговских отражений, интенсивность и положение которых типичны для магнетита.

### Заключение

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- предложена новая методика синтеза сорбентов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, обладающих магнитными свойствами (намагниченность насыщения не менее  $4,0 \pm 0,5$  э.м.е./г), отличающаяся отсутствием процессов разрушения пористой структуры полимера;
- различными методами исследования подтверждена магнетитовая природа частиц, формирующихся в порах СПС в процессе синтеза;
- синтезированные композиты могут быть использованы непосредственно в качестве сорбентов, или в качестве носителей для гетерогенных каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (20-08-00079).

### Список литературы:

- 1 Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов [Текст]: дис. доктора хим. наук / Александр Валерианович Пастухов. Москва, 2009. 385 с.
- 2 Bronstein L.M. // American Scientific Publishers. 2004. V. 7. P. 193-206.
- 3 Davankov V.A. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 27-42.
- 4 Sidorov S.N. [et al.] // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3210-3215.
- 5 Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. // Российские нанотехнологии. 2009. № 9-10. С. 109-117.
- 6 Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721-1727.
- 7 Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V., Amarantov S. V., Lubentsova K.I. // J. Polym. Res. 2014. V. 21. P. 406-416.
- 8 Manaenkov O.V., Mann J.J., Kislitza O.V., Losovyj Ya., Stein B.D., Morgan D.G., Pink M., Lependina O.L., Shifrina Z.B., Matveeva V.G., Sulman E.M., Bronstein L.M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 21285-21293.
- 9 Laurikėnas A., Barkauskas J., Reklaitis J., Niaura G., Baltrėnas D., Kareiva A. // Lithuanian Journal of Physics. 2016. V. 56. N. 1, P. 35–41.

#### *Об авторах:*

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры БХС ФГБОУ ВО Тверской государственной технической университет, Тверской государственной университет, e-mail: [ovman@yandex.ru](mailto:ovman@yandex.ru)

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры БХС ФГБОУ ВО Тверской государственной технической университет, Тверской государственной университет, e-mail: [kislitza@yandex.ru](mailto:kislitza@yandex.ru)

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры БХС ФГБОУ ВО Тверской государственной технической университет, e-mail: [valen-matveeva@yandex.ru](mailto:valen-matveeva@yandex.ru)



## SYNTHESIS OF POLYMERIC SORBENTS WITH MAGNETIC PROPERTIES

O.V. Manaenkov<sup>1,2</sup>, O.V. Kislitsa<sup>1,2</sup>, V.G. Matveeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tver State University

<sup>2</sup>Tver State Technical University

A procedure for the synthesis of polymeric sorbents based on hypercrosslinked polystyrene (HPS) with magnetic properties has been developed. The technique is based on the reduction of iron salts with polyhydric alcohols at high temperature in an inert atmosphere. The resulting sorbents retain their original characteristics: a developed specific surface area, micro-mesoporous nature, acquiring magnetic properties, which makes it possible to use them as magnetically separable sorbents, carriers of the active phase of heterogeneous catalytic systems.

**Keywords:** hypercrosslinked polystyrene, sorbent, magnetite, materials with magnetic properties.