

УДК 541.64:532.77:661.666.4

АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА КАНАЛЬНОЙ САЖЕ, ОБРАБОТАННОЙ ПРИ 3000°

*А. В. Киселев, Н. В. Килевая, В. В. Хопина,
Ю. А. Эльтеков*

Несмотря на множество работ по адсорбции макромолекул из растворов на твердых поверхностях остается много неясных вопросов. Сюда относятся вопросы, связанные со структурой адсорбционных слоев полимеров [1—11] и кинетикой адсорбции из растворов полимерных молекул [10—14]. Хотя некоторые закономерности влияния молекулярного веса полимерных молекул на величины гиббсовской адсорбции выявлены [13—17], их надо исследовать в совокупности с такими фактами, как химия и геометрия макромолекул, химия поверхности адсорбента, природа растворителя, температура.

В данной работе изучена адсорбция полиэтиленгликолей (ПЭГ) с различными молекулярными весами из водных растворов на поверхности графитированной сажи.

Экспериментальная часть

В качестве адсорбента использовали образец ухтинской канальной сажи, обработанной при 3000° в восстановительной атмосфере в течение 6 час. Удельная поверхность, определенная методом Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) из изотермы низкотемпературной адсорбции пара азота, составляла 71,6 м²/г (при значении пло-

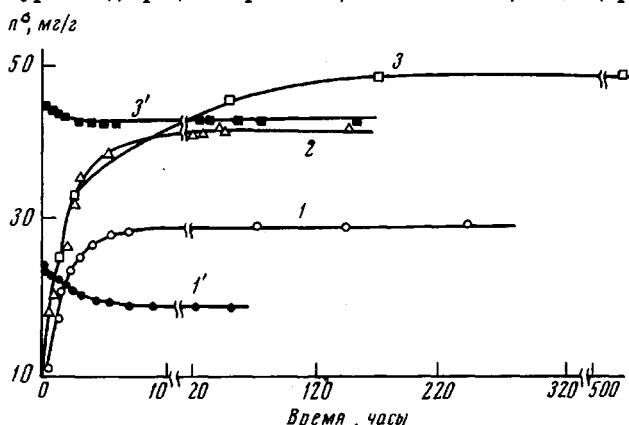


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции (1—3) и десорбции (1', 2', 3') ПЭГ-300 (1, 1'), ПЭГ-3000 (2) и ПЭГ-15 000 (3, 3') на графитированной канальной саже

щади, занятой молекулой азота в плотном монослое $\omega = 16,2 \text{ \AA}^2$). В работе использованы фракции ПЭГ фирмы Шухардт со средними молекулярными весами 300, 3000, 15 000. Адсорбцию полимеров из растворов определяли по разности исходной и равновесной концентраций с помощью интерферометра ИТР-2. Необходимое для приближения к адсорбционному равновесию время определяли по кинетическим кривым, приведенным на рис. 1. Для ПЭГ молекулярных весов 300, 3000 и 15 000 это время составляло 4, 6 и 7 суток, соответственно. Погрешность определения величин адсорбции n° (на г сажи) составляла 0,7% в области максимумов и 1—1,5% в

области высоких равновесных концентраций. Для изучения десорбции ПЭГ (с молекулярными весами 300 и 15 000) из адсорбционных ампул отбирали и взвешивали практически весь равновесный раствор и приливали взвешенное количество воды, после чего снимали кинетическую кривую десорбции.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а приведены изотермы гиббсовской адсорбции Γ_1 ПЭГ из водных растворов на единице поверхности сажи, обработанной при 3000°. В области низких равновесных концентраций изотермы адсорбции круто поднимаются вверх, затем проходят через максимум, после чего наблю-

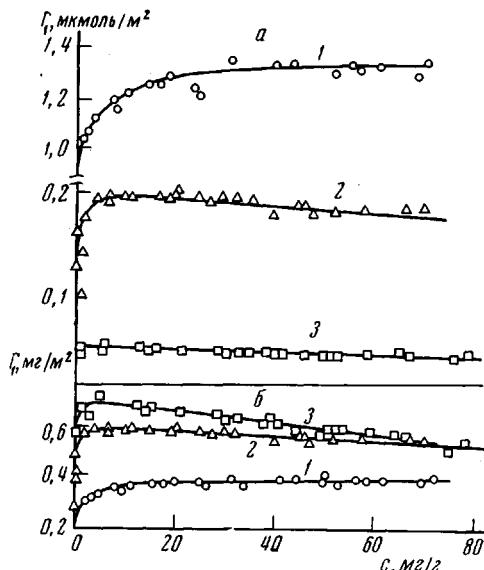


Рис. 2. Изотермы гиббсовской адсорбции ПЭГ-300 (1), ПЭГ-3000 (2) и ПЭГ-15 000 (3) из водных растворов на графитированной ухтинской канальной саже

молекулярных весов 300, 3000 и 15 000 для модели ориентированных вдоль поверхности непористого адсорбента молекул ПЭГ количество полимера в плотном монослое составляет $0,44 \text{ mg/m}^2$ (при этом площадь, приходящаяся на одно звено $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, рассчитанную из ван-дер-ваальсовых размеров атомов, принимали равной 18 \AA^2). Таким образом только в случае ПЭГ-300 рассчитанное количество полимера, необходимое для образования плотного монослоя из ориентированных параллельно поверхности макромолекул, близко к предельно адсорбированному на графитированной саже из водного раствора. В случае ПЭГ-3000 и ПЭГ-15 000 предельно адсорбированное количество больше рассчитанного.

На рис. 3 приведены зависимости предельно адсорбированных количеств ПЭГ из водных растворов на графитированной саже по данным этой работы, а также работы [13] и на аэросиле по данным [14]. Результаты выражены в виде логарифмической зависимости α_m от M в соответствии с уравнением $\lg \alpha_m = k + \beta \lg M$. Константа β характеризует структуру адсорбционного слоя [3]. При ориентации полимерных молекул разных молекулярных весов параллельно поверхности адсорбента константа β близка к нулю, при вертикальной ориентации она близка к единице. Из рис. 3 видно, что при адсорбции ПЭГ из растворов в воде на специфическом адсорбенте — аэросиле с гидроксилированной поверхностью, вероятно, образуется слой параллельно поверхности ориентированных молекул ПЭГ, так как при этом величина β весьма мала (0,012).

дается приблизительно линейное падение величин гиббсовской адсорбции с ростом концентрации равновесных растворов. Величины Γ_1 (рис. 2, б) в области низких равновесных концентраций увеличиваются с ростом молекулярного веса полимера в соответствии с литературными данными по адсорбции полимеров на непористых адсорбентах [13—17]. Из рис. 2 видно также, что с ростом молекулярного веса полимера происходит некоторый сдвиг максимума изотермы адсорбции в область более низких концентраций и рост максимальных величин адсорбции. Определенные из наклона линейно падающих ветвей этих изотерм адсорбции предельные величины полного содержания ПЭГ, a_m на поверхности сажи, обработанной при 3000°, составляют 0,41, 0,61 и 0,73 mg/m^2 для

Для адсорбции ПЭГ из водных растворов на графитированной саже получается также линейная зависимость a_m от молекулярного веса, но с большим наклоном ($\beta = 0,148$) [13]. Данные [13] лежат несколько ниже наших данных, вероятно, вследствие того, что при построении таких зависимостей мы использовали величины полного содержания, а авторы работы [13] использовали максимальные величины гиббсовской адсорбции. Константа β по данным [13] ($\beta \sim 0,148$) близка к таковой для наших данных ($\beta = 0,136$).

Плотности использованных образцов ПЭГ, определенные экспериментально [19], составляли $1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПЭГ-300 и $1,2 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПЭГ-3000

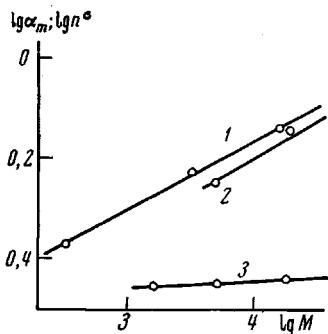


Рис. 3

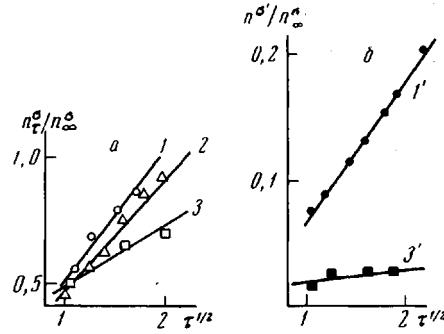


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg a_m$ (1) и $\lg n^{\sigma}$ (2, 3) ПЭГ от их молекулярного веса при адсорбции на графитированной саже по данным, полученным в настоящей работе (1) и в работе [13] (2), и на аэросиле [14] (3)

Рис. 4. Зависимость относительных величин адсорбции (a) и десорбции (b) ПЭГ-300 (1, 1'), ПЭГ-3000 (2) и ПЭГ-15 000 (3, 3') от времени τ (часы)

и ПЭГ-15 000 соответственно. Принимая, что плотности полимеров соответствуют их плотности в адсорбционном слое, толщины слоев ПЭГ с молекулярными весами 300, 3000 и 15 000 оказались равны 3,9, 5,2 и 6,2 Å соответственно. Толщина адсорбционного слоя ПЭГ на плоской поверхности, рассчитанная из указанной выше модели ориентированных параллельно поверхности и плотно упакованных макромолекул, составляет $\sim 5 \text{ Å}$.

Таким образом и величина константы β и проведенное сопоставление полученных из изотерм адсорбции предельных величин адсорбции и толщин адсорбированных слоев для ПЭГ разных молекулярных весов с теми же величинами, рассчитанными из указанной выше модели, дают возможность предположить, что в случае исследованных полимеров в области соответствующих равновесных концентраций на поверхности графитированной сажи образуются монослои, по своей структуре близкие к монослоям ориентированных параллельно поверхности и плотно упакованных макромолекул.

На рис. 4 приведены данные по кинетике адсорбции и десорбции ПЭГ с разными молекулярными весами из водных растворов на графитированной саже, выраженные в координатах $n_t^{\sigma}/n_{\infty}^{\sigma}$, $n_t^{\sigma'}/n_{\infty}^{\sigma'} = f(\sqrt{\tau})$, где n_t^{σ} и $n_t^{\sigma'}$ — величины гиббсовской адсорбции и десорбции к моменту времени τ соответственно, а n_{∞}^{σ} — величина равновесной гиббсовской адсорбции. Из наклона полученных прямых были определены условные константы скорости адсорбции (k_a) и десорбции (k_d), которые оказались равными: ПЭГ = 300: $k_a = 0,55$, $k_d = 0,12$; ПЭГ = 3000: $k_a = 0,45$; ПЭГ-15 000: $k_a = 0,23$, $k_d = 0,025$. Отсюда следует, что процесс десорбции ПЭГ с поверхности сажи во много раз медленнее процесса адсорбции.

Авторы благодарят Л. Д. Белякову и Н. П. Платонову за определение удельной поверхности сажи.

Выводы

1. Измерены изотермы адсорбции, а также кинетика адсорбции и десорбции полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярным весом 300, 3000 и 15 000 из водных растворов на графитированной при 3000° ухтинской канальной саже.

2. С ростом молекулярного веса обнаружены сдвиг максимума изотермы в область более низких равновесных концентраций и рост предельно адсорбированного количества полимера. На поверхности графитированной сажи образуются монослои, по своей структуре близкие к плотным монослоям ориентированных вдоль поверхности линейных макромолекул.

3. Скорость адсорбции ПЭГ во много раз больше скорости их десорбции, причем скорость десорбции ПЭГ-15 000 значительно ниже скорости десорбции ПЭГ-300.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Fendler, H. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 48, 383, 1955.
2. C. A. F. Tuijnnan, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 25, 385, 1957.
3. J. Koral, R. Ullman, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 62, 541, 1958.
4. R. Stromberg, A. R. Guasius, S. D. Topper, M. S. Parker, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 7, 1959.
5. А. В. Киселев, В. Н. Новикова, Ю. А. Эльтеков, Докл. АН СССР, 149, 131, 1961.
6. B. J. Fontana, J. R. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480, 1961.
7. E. Killman, G. Schneider, Makromolek. Chem., 57, 212, 1962.
8. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 27, 656, 1965.
9. F. W. Rawland, R. Bulas, E. Rothstein, F. R. Eirich, Industr. and Engng Chem., 57, 46, 1965.
10. R. R. Stromberg, D. J. Tutas, E. Passaglia, J. Phys. Chem., 69, 3955, 1965.
11. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Н. Соломонова, Д. О. Усманова, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 30, 386, 1968.
12. G. Kraus, J. Dugone, Industr. and Engng Chem., 47, 1809, 1955.
13. G. L. Howard, P. M. Connell, J. Phys. Chem., 71, 2981, 2991, 1967.
14. G. L. Howard, P. M. Connell, J. Phys. Chem., 71, 2974, 1967.
15. E. R. Gililand, E. B. Gutloff, J. Appl. Polymer Sci., 3, 26, 1960.
16. R. Perkell, R. Ullman, J. Polymer Sci., 54, 127, 1961.
17. R. R. Stromberg, W. H. Grant, J. Res. Nat. Bur. Standards, A67, 601, 1963.
18. А. В. Киселев, В. В. Хопина, Ю. А. Эльтеков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 664.
19. Физический энциклопедический словарь, изд-во «Советская энциклопедия», 1965, т. 4, стр. 48, 49.

ADSORPTION OF POLY(ETHYLENE GLYCOLS) FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON CHANNEL BLACK HEAT-TREATED AT 3000°

A. V. Kiselev, N. V. Kitevaya, V. V. Khopina, Yu. A. El'tekov

Summary

The inferometric method has been used for measurement of the adsorption isotherms as well as for study of the adsorption and desorption kinetics from aqueous solutions of poly(ethylene glycols) (PEG) with molecular weights 300, 3000 and 15 000 on channel black graphitized at 3000°. It has been found that with growing molecular weight of PEG, the adsorption extent increases in the region of low equilibrium concentrations of solutions, the isotherm maximum shifts towards lower equilibrium concentrations and the maximum adsorbed quantity of polymer also increases. On the surface of graphitized black monolayers are formed with the structure similar to that of the compact monolayers of linear macromolecules oriented along the surface. Probably, the molecules of PEG 300 adjoin the surface more closely than those of PEG 3000 and 15 000. The adsorption rate of PEG is many times higher than that of their desorption, the desorption rate of PEG 15 000 being much lower than that of PEG 300.
