

УДК 541.64 : 543.544

АДСОРБИОННЫЕ СЛОИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*A. B. Киселев, Н. В. Ковалева, В. В. Хопина,
Ю. А. Эльтеков*

Измерены изотермы адсорбции, кинетика адсорбции и десорбции полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярным весом 300, 3000, 15 000 из растворов в толуоле на поверхности рутила. Уже в области малых концентраций раствора образуются плотные и толстые слои ПЭГ, по-видимому, сохраняющие надмолекулярный характер структуры, образующейся в таком слабом растворителе ПЭГ, как толуол. Газохроматографическое исследование адсорбции различных паров на рутиле с отложенными слоями ПЭГ показало, что эти слои обладают более низкой способностью к специфическим молекулярным взаимодействиям, чем поверхность исходного рутила, причем с ростом молекулярного веса ПЭГ специфичность адсорбции паров уменьшается.

Ранее были описаны исследования поверхности сажи, покрытой слоями полиэтиленгликолей (ПЭГ) различных молекулярных весов [1, 2]. В данной работе изучали адсорбцию ПЭГ тех же молекулярных весов на поверхности рутила из растворов в толуоле. С помощью адсорбционных данных и газоадсорбционной хроматографии на отложенных адсорбционных слоях этих полимеров рассмотрена их структура.

Образцы и методы исследования

Использовали фракции ПЭГ со средними молекулярными весами, равными 300, 3000 и 15 000, фирмы Шухардт. В качестве растворителя применяли толуол, очищенный перегонкой на ректификационной колонне, в качестве адсорбента — пигментный рутил. Удельная поверхность рутила $s=7,2 \text{ м}^2/\text{г}$ была определена методом тепловой десорбции азота. Перед опытами адсорбент откачивали при 150° . Величину адсорбции из растворов определяли по разности концентраций исходного и равновесного растворов с помощью интерферометра [3]. Относительная ошибка в их определении не превышала 1%. Опыты по десорбции полимера проводили так же, как и в работе [1].

Нанесение на поверхность рутила разных количеств ПЭГ для газохроматографических исследований проводили описанным [3] методом адсорбции из растворов в толуоле при выдерживании до достижения адсорбционного равновесия. Таким образом, было получено 12 образцов рутила с разным содержанием ПЭГ разных молекулярных весов на его поверхности, начиная со степени заполнения $\theta=0,05$ (от величины плотности слоя, рассчитанной из изотерм адсорбции) и кончая количествами, соответствующими нескольким таким монослоям. Все образцы перед загрузкой в колонну хроматографа откачивали до постоянного вакуума 10^{-2} тор при 95° (для ПЭГ 300 и 3000) и 145° для ПЭГ 15 000. Образцы изучали на хроматографе Шимадзу С-ЗА с детектором по теплопроводности. Колонну длиной 100 см и диаметром 0,3 см заполняли фракциями образцов с размером частиц 0,25–0,5 мм. Исследование проводили в интервале температур от 50 до 105° . Скорость газа-носителя (гелия) меняли от 25 до 60 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Адсорбция ПЭГ из растворов в толуоле на поверхности рутила. На рис. 1 и 2 приведены изотермы адсорбции ПЭГ исследованных молекулярных весов из растворов в толуоле на поверхности рутила. Величины гиббсовской адсорбции Γ (на m^2 рутила) ПЭГ всех молекулярных весов положительны во всей области изученных равновесных концентраций c и достигают значительных величин уже в области очень разбавленных растворов. Вблизи $c=0,4 \text{ mg/l}$ изотерма адсорбции ПЭГ 300 проходит через

Рис. 1. Изотерма гиббсовской адсорбции ПЭГ 300 из растворов в толуоле на поверхности рутила

Рис. 2. Изотерма гиббсовской адсорбции ПЭГ 3000 (1) и ПЭГ 15 000 (2) из растворов в толуоле на поверхности рутила

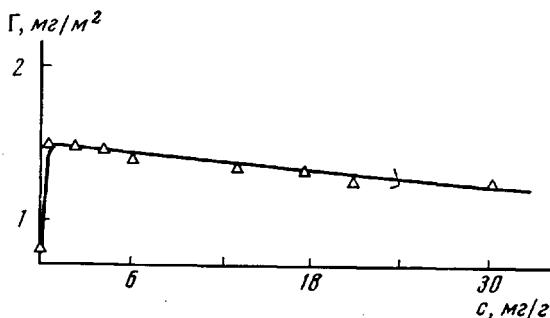


Рис. 1

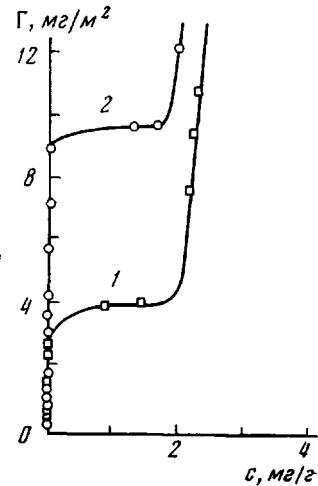


Рис. 2

максимум, после которого идет небольшое линейное снижение Γ . Для ПЭГ молекулярных весов 3000 и 15 000 величины адсорбции резко растут по оси ординат, затем наблюдаются постоянные величины адсорбции до $c \approx 1,8 \text{ mg/g}$ и при достижении $c \approx 2 \text{ mg/g}$ наблюдается резкое возрастание Γ . Такая форма изотерм объясняется малой растворимостью ПЭГ этих молекулярных весов в толуоле при комнатной температуре.

Из этих изотерм адсорбции были определены средние предельные величины полной поверхностной концентрации полимеров в адсорбционном слое α_m' . Они составляют 1,53; 4,1 и 9,6 mg/m^2 для ПЭГ 300, 3000 и 15 000 соответственно. Рассчитанная из ван-дер-ваальсовых размеров молекул емкость монослоя, т. е. количество ПЭГ, необходимое для покрытия поверхности адсорбента плотным монослоем вытянутых вдоль поверхности макромолекул полимера, α_m составляет $\sim 0,5 \text{ mg/m}^2$, и она мало зависит от молекулярного веса ПЭГ. Максимальные значения содержания полимеров в адсорбционном слое, вычисленные из изотерм адсорбции, в несколько раз превышают эту величину. Это указывает на то, что при адсорбции ПЭГ из растворов в толуоле на поверхности рутила образуются значительно более толстые слои этих полимеров.

На рис. 3 приведены полученные в данной работе и в работах [1, 2, 4, 5] линейные зависимости величин $\lg \alpha_m'$ (или $\lg \Gamma_{\max}$) от $\lg M$ [6]

$$\lg \alpha_m' = A + B \lg M$$

Константа B , определяемая наклоном прямых, приведенных на рис. 3, зависит от молекулярного веса полимера и характеризует структуру адсорбционного слоя [6]. Значение константы $B=0$ соответствует слою из плоско ориентированных и плотно упакованных на поверхности адсорбента молекул полимера, а значение $B=1$ соответствует вертикальной ориентации молекул полимера, независимо от его молекулярного веса. Из рис. 3

видно, что при адсорбции из водных растворов на графитированной саже получены приблизительно одинаковые и небольшие величины констант ($B \approx 0,15$ [1, 4]). При адсорбции ПЭГ из водных растворов на поверхности аэросила константа практически равна нулю ($B \approx 0,06$ [5]). Это свидетельствует о том, что при адсорбции ПЭГ из водных растворов не только

на поверхности специфически взаимодействующего с молекулами полимера аэросила, но и на поверхности графитированной сажи образуются адсорбционные слои в основном из плоско ориентированных вдоль поверхности молекул этого полимера. В случае адсорбции ПЭГ на рутиле из растворов в толуоле (рис. 3) $B \approx 0,72$; таким образом, при адсорбции ПЭГ из растворов в толуоле на поверхности рутилаmonoслой плоско ориентированных макромолекул не образуется. Определенные из изотерм величины поверхностных концентраций при допущении о равенстве плотности ПЭГ в поверхностном слое их плотности в объеме чистого полимера [1] приводят к значительным толщинам адсорбционных слоев ПЭГ на поверхности рутила: 15, 34 и 80 Å для молекулярных весов 300, 3000 и 15 000 соответственно.

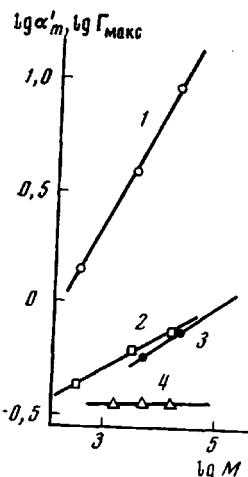


Рис. 3. Зависимость $\lg \alpha'_m'$ (или Γ_{max}) от $\lg M$ при адсорбции ПЭГ:

1 — из растворов в толуоле на поверхности рутила; 2 — из растворов в воде на ухтинской канальной саже; 3 — из растворов в воде на саже графон; 4 — из растворов в воде на аэросите

ПЭГ) больше констант десорбции (не способной к специфическим взаимодействиям). И это несмотря на то, что с поверхности рутила полимер десорбировал более слабо вымывающим растворителем (толуолом), чем с поверхности графитированной сажи (водой). Это еще раз подтверждает высказанную выше точку зрения о

Таблица 1

Условные константы кинетики адсорбции и десорбции ПЭГ

M	Адсорбент и растворитель	Константы скорости	
		адсорбции	десорбции
300	На рутиле из толуола	1,3	0,18
		0,2	0,10
		0,3	0,11
3000	На графитированной саже из воды	0,3	0,10
		0,5	—
		0,8	0,04
15 000			

том, что на поверхности графитированной сажи в данном случае образуются плотные слои из плоско ориентированных и прочно удерживающихся на поверхности адсорбента молекул ПЭГ. В случае же адсорбции из растворов в толуоле на поверхности рутила образуются более толстые и более рыхлые слои. Поэтому они легче вымываются. О разной структуре полу-

ченных в данном случае адсорбционных слоев на саже и рутиле можно судить по зависимости прочности их удерживания при десорбции от молекулярного веса полимера. Прочность удерживания адсорбционных слоев на саже, состоящих из плоско ориентированных молекул, с ростом молекулярного веса полимера увеличивается. Прочность удерживания более толстых и более рыхлых адсорбционных слоев на поверхности рутила с ростом молекулярного веса полимера, естественно, падает. Это подтвержда-

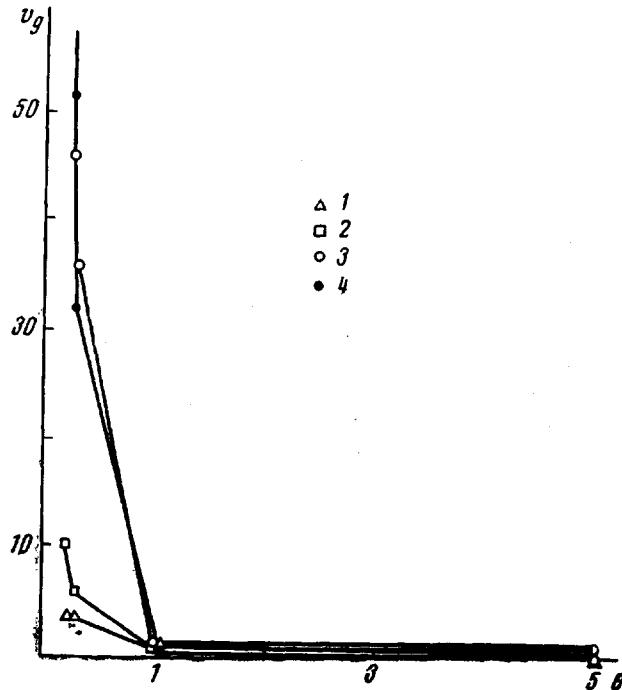


Рис. 4. Зависимость удерживаемых объемов различных растворов от степени заполнения поверхности рутила ПЭГ 300;
 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (1), C_6H_6 (2), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (3) и CH_3OH (4)

ется тем, что в случае адсорбции из водных растворов на саже константа десорбции ПЭГ 300 только в 3 раза, а константа десорбции ПЭГ 15 000 почти на порядок меньше констант адсорбции. При адсорбции из растворов в толуоле на поверхности рутила наблюдается обратная зависимость. В свою очередь константа десорбции ПЭГ 15 000 с поверхности рутила почти в 3 раза больше константы десорбции того же полимера с поверхности сажи.

Газохроматографическое исследование адсорбционных слоев ПЭГ. На всех образцах рутилов с разными количествами нанесенных ПЭГ были получены хроматограммы веществ, способных только к неспецифическим молекулярным взаимодействиям (молекулы группы A) и способных к дополнительным специфическим молекулярным взаимодействиям (молекулы группы B и D [7]). Примеры зависимостей удельных удерживаемых объемов v_g (мл на г адсорбента рутил+полимер) разных веществ от количества нанесенного ПЭГ 300 на исходном рутиле приведены на рис. 4. $\theta=1$ на рис. 4 соответствует $\alpha_m'/\Gamma=1$. По мере покрытия поверхности рутила макромолекулами ПЭГ удерживаемые объемы всех веществ сначала резко падают. Это вызывается снижением неспецифического дисперсионного взаимодействия с адсорбентом в результате уменьшения концентрации силовых центров на его поверхности при переходе от исходного рутила к рутилу, покрытому полимером.

Таблица 2

Количества ПЭГ, необходимые для полного покрытия поверхности рутила и графитированной сажи [1, 2]

Молекулярный вес ПЭГ	Адсорбент	Растворитель	α'_m и $\alpha''_m, \text{мг}/\text{м}^2$		
			из изотерм адсорбции	из газохроматографических данных	толщина слоя, Å
300	Рутил Графитированная сажа	Толуол	1,5	1,5	15
		Вода	0,4	0,4	4
3000	Рутил Графитированная сажа	Толуол	4,1	4,1	34
		Вода	0,6	0,6	5,2
15000	Рутил Графитированная сажа	Толуол	9,6	9,6	80
		Вода	0,7	0,7	6,2

С дальнейшим ростом количества нанесенного на рутил ПЭГ ($\theta \geq 1$) величины v_g для *n*-алканов (молекул группы *A*) и для спиртов и эфиров (молекул групп *B* и *D*) остаются практически постоянными. Последовательность величин v_g при еще больших количествах нанесенного ПЭГ ($\theta \geq 3-5$) соответствует распределительной (газожидкостной) хроматографии. Резкий изгиб таких кривых для молекул адсорбатов всех групп *A*, *B* и *D* в случае ПЭГ любого молекулярного веса соответствует одному и тому же его количеству на поверхности рутила. Именно это количество ПЭГ α_m'' необходимо для практически полного экранирования поверхности адсорбента-носителя (рутила) достаточно плотным монослоем полимера. В табл. 2 сопоставлены количества ПЭГ разных молекулярных весов, необходимые для полного покрытия поверхностей рутила из растворов в толуоле и графитированной сажи из водных растворов, определенные разными способами. Данные о емкости адсорбционных слоев α_m' , полученные из изотерм адсорбции ПЭГ разных молекулярных весов на поверхности рутила из растворов, и газохроматографические данные о величинах α_m'' хорошо согласуются между собой. Это также указывает на то, что именно эти количества ПЭГ необходимы для достаточно полного покрытия поверхности рутила, хотя они во много раз превышают количество полимера ($\sim 0,5 \text{ мг}/\text{м}^2$) и толщину адсорбционного слоя ($\sim 5 \text{ \AA}$), рассчитанные из модели плоско ориентированных и плотно упакованных на поверхности адсорбента молекул полимера. Сравнение же данных для рутила с данными для графитированной сажи позволяет объяснить образование толстых адсорбционных слоев ПЭГ на поверхности рутила не столько свойствами поверхности адсорбента, сколько влиянием растворителя. В случае растворителя — толуола имеющиеся, вероятно, уже в растворе надмолекулярные образования не могут полностью разрушаться даже на поверхности специфически адсорбирующегося рутила.

Рост толщин адсорбционных слоев ПЭГ на поверхности рутила с ростом молекулярного веса полимера подтверждается также данными по теплотам адсорбции предельных углеводородов и вкладам в них энергии дополнительного специфического взаимодействия бензола, эфира, спиртов на монослоях ПЭГ 300, 3000 и 15 000. Теплоты адсорбции и вклады в них энергии специфического взаимодействия рассчитывали, как указано в [2] (табл. 3). Уменьшение неспецифического взаимодействия предельных углеводородов с переходом от ПЭГ 300 к ПЭГ 3000 и 15 000 может быть объяснено тем, что более тонкий слой ПЭГ 300 в меньшей степени экранирует поверхность рутила по сравнению с более толстыми слоями ПЭГ 3000 и ПЭГ 15 000. Уменьшение специфического взаимодействия в этом ряду

Таблица 3

Приблизительные значения теплот адсорбции Q и вклада в них ΔQ энергии специфического взаимодействия паров различных веществ при адсорбции на монослоях ПЭГ разных молекулярных весов, отложенных на поверхности рутила (ккал./моль)

Адсорбент	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$		$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$		$C_6\text{H}_6$		$(C_2\text{H}_5)_2\text{O}$		CH_3OH		$n\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{OH}$	
	Q	Q	Q	ΔQ	Q	Q	ΔQ	Q	Q	ΔQ	Q	ΔQ
Рутил, модифицированный ПЭГ 300	9,2	10,8	9,6	1,5	8,2	0,4	9,8	6,5	12,6	6,8		
Рутил, модифицированный ПЭГ 3000	8,2	9,2	8,2	0,9	—	—	8,7	5,1	11,0	5,4		
Рутил, модифицированный ПЭГ 15000	8,5	9,6	9,1	—	7,3	0,1	8,2	5,2	11,1	5,8		

модифицированных образцов объясняется большей концентрацией и доступностью концевых гидроксильных групп у ПЭГ меньшего молекулярного веса. Молекулы ПЭГ 3000 и 15 000 из растворителя — толуола адсорбируются, вероятно, в виде плотных надмолекулярных образований, в которых концевые группы в большей степени скрыты, чем в случае ПЭГ 300.

Институт физической химии АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Н. В. Килея, В. В. Хопина, Ю. А. Эльтеков, Высокомолек. соед., A14, 2343, 1972.
2. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. В. Хопина, Г. А. Чиркова, Ю. А. Эльтеков, Коллайдн. ж., 34, 934, 1972.
3. А. В. Киселев, Л. Ф. Павлова, Нефтехимия, 2, 861, 1962.
4. G. L. Howard, P. McConnel, J. Phys. Chem., 71, 1981, 2981, 1967.
5. G. L. Howard, P. McConnel, J. Phys. Chem., 71, 2974, 1967.
6. J. Koral, R. Ullman, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 62, 541, 1958.
7. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, «Наука», 1967.