

УДК 541(64+183):546.26-162

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

© 2004 г. Ю. В. Раздьяконов*, Н. А. Жовнер*, Г. И. Раздьяконова**

*Омский филиал Российского заочного института текстильной и легкой промышленности
644010 Омск, ул. Пушкина, 63

** Научно-техническое учреждение "Конструкторско-технологический институт технического углерода"
Сибирского отделения Российской академии наук
644018 Омск, ул. 5-я Кордная, 29

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

Принята в печать 18.09.2003 г.

Проведена экспериментальная проверка применимости уравнения Дубинина–Радушкевича для описания изотерм адсорбции техническим углеродом синтетических каучуков *цис*-изопренового СКИ-3, бутадиен-метилстирольного СКМС-30 АРК и изобутиленового БК-2055 из разбавленных толуольных растворов. Вычислены характеристические адсорбционные параметры технического углерода: размер пор, участвующих в адсорбции, и энергия сорбции. Даны предварительная оценка их информативности. Установлена нелинейная зависимость прироста удельной энергии адсорбции от длины сегмента Куна каучуков, обусловленная пористостью поверхности агрегатов технического углерода по отношению к полимерам.

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод часто применяют как наполнитель полимеров. Его наименьшей дисперсной единицей является агрегат, состоящий из сросщенных сферических частиц. Агрегаты технического углерода разветвлены в пространстве, и в высокомолекулярной среде проявляют молекулярно-ситовые свойства [1]. Пористость агрегатов технического углерода обусловлена микропорами между и внутри кристаллитов сферических частиц, мезо- и макропорами между частицами или ветвями агрегата. Микропоры технического углерода имеют диапазон размеров, кратных межслоевому расстоянию внутри кристаллита. Их объем макромолекулам полимеров доступен ограниченно. Мезо- и макропоры технического углерода, присутствующие во всех его марках, имеют сложную форму, близкую к конической. Их поверхность определяет межфазную площадь контакта технического углерода с полимерной средой. В связи с проявлением пористости агрегатов в высокомолекулярной среде представляет интерес использование уравнений теории объемного заполнения микропор для описания изотерм адсорбции макромолекул техническим углеродом.

E-mail: KTIITU@mail2000.ru (Раздьяконова Галина Ивановна).

дом. Из уравнения изотермы адсорбции на основе теории объемного заполнения микропор вычисляют значения характеристических адсорбционных параметров: размер пор, доступных адсорбату, и энергию адсорбции. Цель настоящей работы – экспериментальная проверка уравнения теории объемного заполнения микропор при адсорбции макромолекул каучуков из растворов на реальной поверхности технического углерода и оценка информативности полученных новых показателей свойств технического углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синтетические промышленные каучуки – кристаллизующиеся *цис*-изопреновый СКИ-3, бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и аморфный изобутиленовый БК-2055. Каучуки предварительно вальцевали при зазоре 1 мм в течение 10 мин, затем очищали экстракцией от сопутствующих примесей. Были применены образцы промышленного технического углерода высокоактивной марки П 245 и среднеактивной марки П 514, замыкающих ряд наиболее применяемых наполнителей каучуков. Физико-химические показатели свойств этих марок отвечали норме. Образцы перед испытанием обезгаживали в среднем вакуме при 160°C.

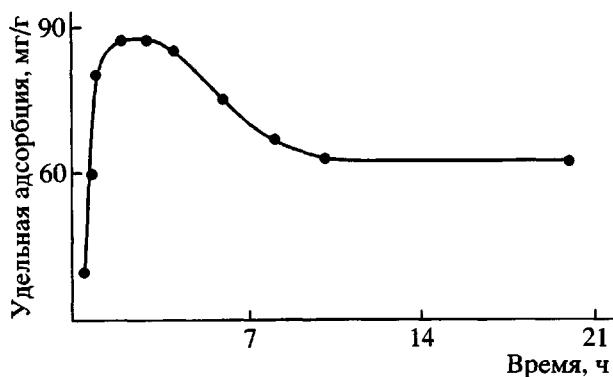


Рис. 1. Динамика адсорбции СКИ-3 техническим углеродом П 245.

ММ каучуков оценивали по характеристической вязкости при 25°C [2, 3]. Вязкость растворов каучуков измеряли в вискозиметре Убеледе с относительной погрешностью 1.8%. Для обеспечения корректности выводов при характеризации полимерных молекул использовали разбавленные (до 0.3%) растворы, т.е. растворы с неперекрывающимися клубками.

ММ полимера в адсорбционном слое рассчитывали по аддитивной схеме [4]: $M = \gamma_a M_a + \gamma_p M_p$, где γ_a и γ_p — относительные массовые доли полимеров в адсорбционном слое и растворе, M_a и M_p — ММ каучука соответственно в адсорбционном слое и в растворе.

Концентрацию каучуков определяли с помощью интерферометра ИТР-2 с относительной погрешностью 3.7%. Растворы каучуков в толуоле готовили весовым способом.

Адсорбцию каучуков из растворов в толуоле на техническом углероде проводили классическим методом [5]. Для достижения близких значений c_p навеску адсорбента m_a рассчитывали из условия $m_p = m_a S$, где m_p — масса раствора каучука (г), S — удельная внешняя поверхность адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$).

Удельную адсорбцию каучука a_i в мг/г вычисляли по формуле

$$a_i = m_p(c_0 - c_p)/m_a,$$

где c_0 и c_p — концентрации каучука до и после адсорбции, мг/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика адсорбции всех каучуков техническим углеродом и динамика изменения в ходе адсорбции M_p характеризуются двумя плато, отвечающими двум состояниям равновесия (рис. 1 и 2). Аналогичный ход подобных зависимостей наблюдали и для двух других каучуков.

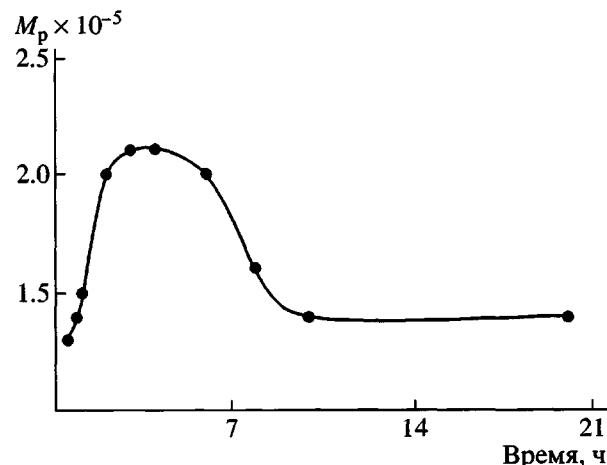


Рис. 2. Динамика изменения молекулярной массы СКИ-3 при контакте с техническим углеродом П 245.

чающими двум состояниям равновесия (рис. 1 и 2). Аналогичный ход подобных зависимостей наблюдали и для двух других каучуков.

Введение высокодисперсного адсорбента в раствор каучука приводит к временному “коллапсу” клубков макромолекул полимера в адсорбционных слоях. Менее устойчивое во времени равновесие (первое плато на рис. 2, отвечающее трехчасовому времени контакта фаз) соответствует заполнению адсорбционного слоя полимерными клубками меньших ММ, при этом в равновесном растворе оставались клубки с большими ММ.

Процессу обогащения адсорбционного слоя высокомолекулярной компонентой из полимолекулярной среды предшествует предадсорбция низкомолекулярных кинетически более подвижных клубков макромолекул. Аналогичный характер распределения ММ каучуков наблюдали и в углерод-каучуковом геле [6], поэтому с целью наибольшего приближения информации, полученной из адсорбционных опытов, к реальным процессам принимали во внимание значения a_i и M_p , соответствующие первому плато динамических изотерм.

Изотермы адсорбции каучуков из 0.05–0.3%-ных толуольных растворов имели выпуклую форму с насыщением (рис. 3). Для их описания применили простейшее уравнение теории объемного заполнения микропор Дубинина–Радушкевича [7] в виде

$$\ln a_i = \ln a_0 - (1/E^n)A^n$$

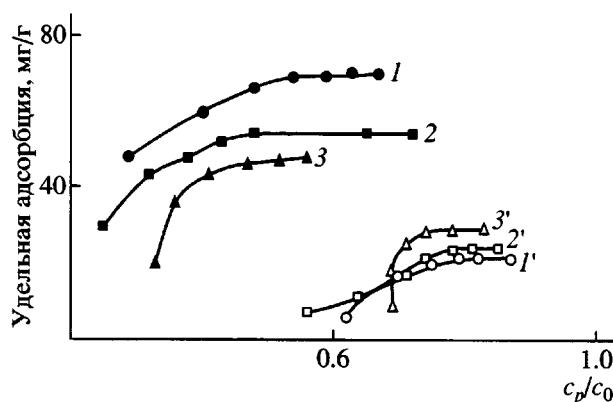


Рис. 3. Изотермы адсорбции каучуков СКИ-3 (1, 1'), СКМС-30АРК (2, 2') и БК-2055 (3, 3') техническим углеродом П 245 (1-3) и П 514 (1'-3').

Здесь a_0 – полное значение адсорбции (мг/г); E – характеристическая энергия адсорбции (кДж/моль), связанная с шириной пор X условно щелевидной конфигурации соотношением $E = 6/X$; A – дифференциальная мольная работа адсорбции, $A = RT \ln(c_s/c_p)$, где c_s – насыщенная концентрация эластомеров в растворе (мг/г), т. е. концентрация перекрывания клубков.

Построенные в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича изотермы (рис. 4) имели прямолинейный вид при $n = 2$ (СКИ и СКМС) или 4 (БК). Поскольку n является параметром распределения пор по адсорбционным потенциалам и принимает при сходных механизмах адсорбции одинаковые значения (обычно $n = 2$), очевидно, макромолекулы БК сорбируются по иному механизму. Различия в адсорбционном поведении клубков макромолекул испытуемых каучуков обусловлены их разной “жесткостью” в толуоле. Процесс адсорбции сопровождается уплотнением клубков с вытеснением из них и одновременно с поверхности технического углерода предадсорбированного растворителя. Указанный процесс имеет диффузионный характер, усиливающийся особенно для непроницаемых клубков. Действительно, рассчитанные по кинетическому уравнению

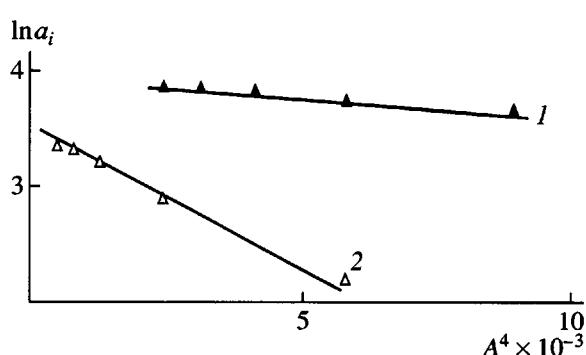


Рис. 4. Изотермы сорбции каучука БК-2055 техническим углеродом П 245 (1) и П 514 (2) в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича.

Бенхема–Барта $\theta = kt^{1/n}$, связывающему степень покрытия поверхности адсорбатом θ с константой скорости адсорбции k и временем t , где показатель степени $1/n$ отражает “порядок” поверхностной реакции (в нашем примере – адсорбционного акта), параметры (таблица) указывают на затрудненность сорбции более “жестких” клубков БК, не проницаемых для растворителя.

Отличительной особенностью адсорбции каучуков техническим углеродом является зависимость рассчитанных по уравнению Дубинина–Радушкевича характеристических энергий адсорбции E от ММ в ряду каждого каучука. Поскольку наименьшим структурным характеристическим элементом эластомерной цепи является сегмент Куна, следует ожидать прирост энергии адсорбции от его длины. Длину сегмента Куна A определяли по формуле $A = \langle R^2 \rangle / L$, где L – контурная длина цепи эластомера. “Возмущенный” размер клубков R в толуоле оценивали по экспериментальной зависимости его от ММ эластомеров [2, 3, 6]. Положительная взаимосвязь характеристических удельных энергий сорбции E/S с термодинамическим параметром гибкости полимерной цепи в клубке – длиной сегмента Куна (рис. 5) отличается от ожидаемой линейной. Исходя из предположений о соразмерности длины сегмента Куна и входного отверстия в пору такой ход кривой можно объяснить поликонтактной адсорбцией двумя поверхностями противоположных стенок пор технического углерода. Рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича размеры пор поверхности технического углерода, участвующих в адсорбции каучуков X , составляют 2–3 нм, что характерно для интервала размеров межчастичных и внутриагрегатных пор, и сравнимы с

Кинетические параметры адсорбции каучуков техническим углеродом П 245

Каучук	Время сорбции, ч	Константа скорости, мин ⁻¹	“Порядок” акта адсорбции
СКИ-3	3	0.052	1.5
СКМС-30АРК	2	0.067	2
БК-2055	4	0.014	1

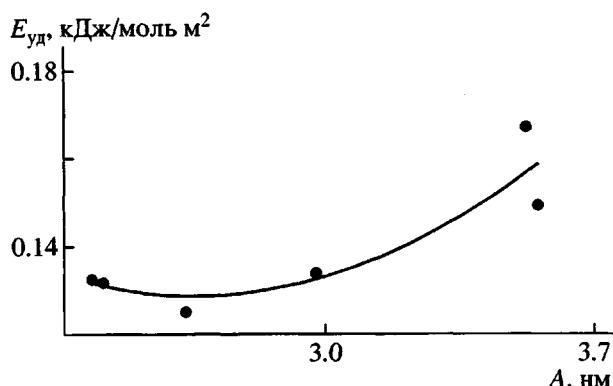


Рис. 5. Зависимость удельной энергии адсорбции эластомеров техническим углеродом от длины сегмента Куна.

длиной сегментов Куна адсорбированных каучуков (2.4 нм СКИ; 2.6–2.9 СКМС; 3.5–3.6 БК). При достижении пространственного соответствия между размерами пор и сегментов Куна каучука БК имеет место поликонтактное взаимодействие с противоположными стенками пор, соответственно энергия их адсорбции увеличивается.

Экспериментальные зависимости E от M_a удовлетворительно описываются линейными уравнениями регрессии с коэффициентом корреляции более 0.97. Полученные корреляции могут быть использованы при расчете рецептур резин, основанном на изоэнергетическом принципе совмещения смесей каучуков с техническим углеродом.

Наличие неперекрывающихся интервалов характеристических энергий адсорбции каучуков техническим углеродом, которые составляют 10–14 для П 245 и 7–9 кДж/моль для П 514, указывает

на возможность регулирования межфазной энергии расчетным способом.

Таким образом теория объемного заполнения микропор с удовлетворительной точностью описывает изотермы адсорбции эластомеров на техническом углероде и дает возможность оценить показатели адсорбционных свойств технического углерода по отношению к каучукам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльтекова Н.А., Раздяконова Г.И., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1426.
2. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
4. Felter R.T., Voyer E.S. // J. Polym. Sci. 1969. V. 7. P. 529.
5. Kipling J.J. // Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. London: Acad. Press, 1965.
6. Раздяконова Г.И. Дис. ... канд. хим. наук.: М.: МИТХТ, 1984.
7. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 11. С. 1351.
8. Филистееев О.В., Воронцов Б.С., Дегтярев Д.В. // Тез. докл. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. М.: ИФХ РАН, 2001. С. 40.

Micropore Volume Filling to Describe Isotherms of Elastomer Adsorption by Carbon Black

Yu. V. Razd'yakonov*, N. A. Zhovner*, and G. I. Razd'yakonova**

*Russian Correspondence Institute of Textile and Light Industry (Omsk Branch),
ul. Pushkina 63, Omsk, 644010 Russia

**Research and Design Institution, Engineering and Design Institute of Carbon Black,
Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. 5-ya Kordnaya 29, Omsk, 644018 Russia

Abstract—The applicability of the Dubinin–Radushkevich equation for describing isotherms of adsorption of SKI-3 cis-isoprene, SKMS-30 ARK butadiene–methylstyrene, and BK-2055 isobutylene synthetic rubbers from dilute toluene solutions on carbon black was verified experimentally. Characteristic adsorption parameters of carbon black (the size of pores participating in adsorption and the energy of sorption) were calculated. A preliminary estimation of the information content of these parameters was given. It was shown that the increment of specific adsorption energy shows a nonlinear dependence on the Kuhn segment length of rubbers due to the porosity of the surface of carbon black aggregates relative to polymers.