

УДК 536.658+541.183

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ

З.Т. Дмитриева, В.Г. Бондалетов, А.А. Троян

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск  
Томский политехнический университет  
E-mail: ztd@ipc.tsc.ru

Предложен метод определения удельной поверхности полимерных адсорбентов, основанный на измерении их равновесной адсорбционной емкости в процессе поглощения углеводородов из газовой фазы. Применимость метода для определения удельной поверхности полимерных адсорбентов изучена в сравнении с методами расчета удельной поверхности этих же адсорбентов на основе интегральной теплоты адсорбции углеводородов из жидкой фазы и изотерм низкотемпературной адсорбции азота на их поверхности. Величины удельной поверхности, определенные по емкости адсорбентов и по изотерме адсорбции азота, наиболее согласуются между собой. Обсуждена причина различий значений удельной поверхности, полученных тремя независимыми методами.

**Ключевые слова:**

Стереоизомеры полипропилена, адсорбционная ёмкость, теплота адсорбции, изотерма, удельная поверхность.

**Key words:**

Stereoisomers of polypropylene, adsorption capacity, heat of adsorption, isotherma, specific surface.

**Введение**

Адсорбционная способность твердых пористых материалов находится в прямой зависимости от величины свободной поверхностной энергии или удельной поверхности. Экспериментально измеряемая величина удельной поверхности дисперсных веществ зависит от метода её измерения: разные методы дают отличающиеся значения удельной поверхности для одних и тех же твёрдых тел.

Метод Гаркинса–Юра заключается в том, что адсорбент, предварительно насыщенный парами адсорбата, погружают в жидкий адсорбат в калориметре. По теплоте  $\Delta Q$  (Дж/г), выделившейся вследствие исчезновения границы жидкость–газ, рассчитывают удельную поверхность адсорбента [1].

В данной работе калориметрический метод определения удельной поверхности  $S_a$  адсорбентов, основанный на измерении теплоты адсорбции [2], модифицирован в метод определения  $S_a$  на основе значений равновесной динамической емкости полимерных адсорбентов, измеренных из кинетических зависимостей поглощения углеводородных газов. Применимость предложенного метода проверена в сравнении со стандартным статическим [3] и микрокалориметрическим [2] методами.

**Экспериментальная часть**

Адсорбенты на основе изотактического полипропилена (ПП), содержащего в своей молекулярной решетке 5, 11, 18, и 40 мас. % стереополимера атактической структуры аПП (СП-5, СП-11, СП-18, и СП-40 соответственно), синтезировали по методике [4, 5], а смеси этих стереополимеров (ПАП-10 и ПАП-15) получили экструдированием 10 и 15 мас. % аПП с ПП в расплаве [6]. Образцы адсорбентов с размером частиц 200...250 мкм перед опытом выдерживали 5...8 ч при 50...60 °С и остаточном давлении 0,133 Па. Изотермы низкотемпературного (77 К) поглощения азота измеряли статическим адсорбционным методом на установке DigiSorb-2600 Micromeritics (США).

В качестве эталона использовали графитированную сажу. Величины поверхности адсорбентов определяли из анализа изотерм адсорбции азота (рис. 1). Обработку изотерм адсорбции проводили сравнительным методом (рис. 2), позволяющим, в отличие от традиционного метода БЭТ, корректно учесть адсорбционное взаимодействие молекул сорбата с поверхностью полимеров при малой величине энергетической константы уравнения БЭТ –  $C_{БЭТ}$  [3]. Условием применения сравнительного метода являлось наличие прямолинейного участка на изотерме общего вида:

$$n^s = V_m(P) + S_a t(P) + V_k(P), \quad (1)$$

где  $V_m(P)$  – функция, учитывающая вклад адсорбции в микропорах;  $S_a t(P)$  – вклад полимолекулярной адсорбции на поверхности мезо- и макропор;  $V_k(P)$  – вклад капиллярной конденсации в объеме мезопор. В этом случае величину  $S_a$  определяли по тангенсу угла наклона касательной к сравнительному графику на момент времени, когда сорбция в микропорах завершена,  $V_m(P) = \text{const}$ , а капиллярная конденсация еще не началась.

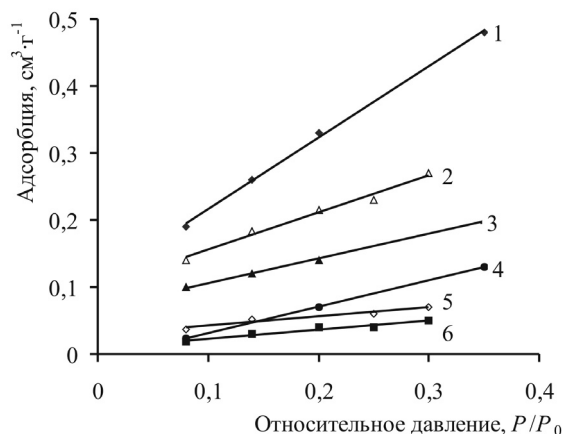


Рис. 1. Изотермы адсорбции (77 К) азота на образцах стереоизомеров полипропилена: 1) СП-18; 2) СП-11; 3) СП-40; 4) СП-5; 5) ПАП-10; 6) ПП

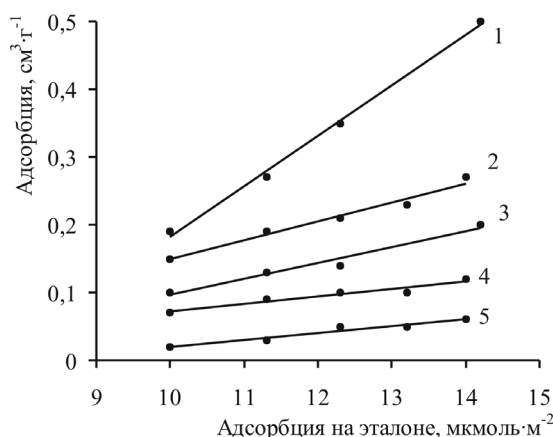


Рис. 2. Сравнительные графики изотерм адсорбции азота на образцах стереоизомеров полипропилена: 1) СП-18; 2) СП-11; 3) СП-40; 4) ПАП-10; 5) ПП

Теплоты взаимодействия жидких углеводородов с поверхностью полимерных материалов измеряли на микрокалориметре МКДП-2 [7]. Теплоту взаимодействия углеводород – адсорбент после установления равновесия определяли как среднее из трех измерений при постоянных дозах (навесках) адсорбата и адсорбента (таблица). Обработку экспериментальных термограмм проводили программным способом, включающим численное интегрирование. Стандартное отклонение значений теплоты не превышало 6...8 % во всем ее интервале. Удельную поверхность адсорбентов определяли методом [2], согласно которому теплота адсорбции связана с поверхностью границы раздела фаз уравнением:

$$\Delta Q = S_a (\gamma - T d\gamma / dT), \quad (2)$$

где  $\Delta Q$  – теплота, образующаяся при потере межфазной границы раздела между пленкой жидкости и насыщенными парами, Дж/м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – поверхностное натяжение сорбата, Дж/м<sup>2</sup>;  $T$  – абсолютная температура, К;  $d\gamma/dT$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения сорбата, Дж/м<sup>2</sup>·К.

Для проведения адсорбции модельных углеводородов из газовой смеси адсорбент загружали в фильтр сплошным слоем, газозвушной поток, полученный с помощью компрессора, фильтровали через слой адсорбента при исходном давлении (2...3)·10<sup>4</sup> Па. Расход углеводорода в газозвушном потоке составлял 5...6 см<sup>3</sup>/ч. Массу адсорбированного углеводорода определяли гравиметрическим методом через 15...20 мин до установления равновесия. Из кинетической зависимости адсорбции углеводородных газов (рис. 3) определяли суммарное количество ( $\Sigma \Delta m$ ) поглощенного углеводорода, соответствующее равновесию процесса.

Равновесную адсорбционную емкость  $\Delta E_{ад}$  для каждой взаимодействующей пары адсорбат – адсорбент (табл.) рассчитывали по формуле:

$$\Delta E_{ад} = \sum \Delta m / m,$$

где  $\Delta m$  – прирост массы адсорбированного углеводорода за время  $t$ , г;  $m$  – масса адсорбента в фильтрующем слое, г.

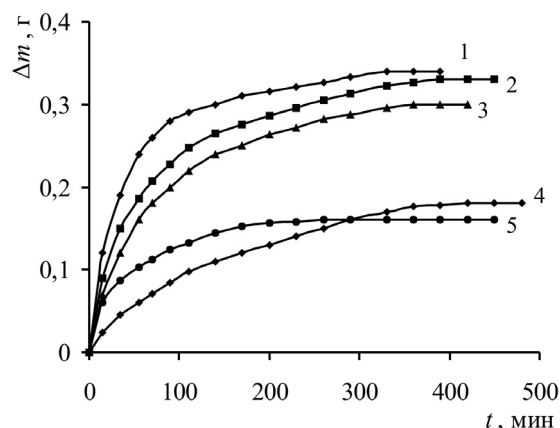


Рис. 3. Кинетическая зависимость адсорбции бензола на образцах стереоизомерах полипропилена: 1) СП-40; 2) СП-18; 3) СП-11; 4) СП-5; 5) ПП

Для определения удельной поверхности адсорбента нами предложено преобразование приведенной выше формулы в уравнение

$$S_a = \Delta E_{ад} / (\gamma - T d\gamma / dT), \quad (3)$$

в котором теплота адсорбции  $\Delta Q$  заменена равновесной адсорбционной емкостью  $\Delta E_{ад}$ . Применимость уравнения (3) для расчета  $S_a$  проверена экспериментально в сравнении с методами [2, 3].

#### Анализ значений удельной поверхности, определенных разными методами

Величины  $S_a$ , определенные по емкости адсорбентов (3) и по изотерме адсорбции азота (1), наиболее согласуются между собой. Хорошая адекватность наблюдается между  $S_a(n^s)$  и  $S_a(\Delta E_{ад})$  для адсорбции бензола и толуола на поверхностях СП (таблица). При адсорбции гексана на полимерах их  $S_a$  увеличивается потому, что средство гексана к поверхности адсорбентов полиолефиновой структуры выше, чем для ароматических углеводородов. Расхождение значений  $S_a(\Delta Q)$  с  $S_a(n^s)$  и особенно с  $S_a(\Delta E_{ад})$  полимерных адсорбентов имеет принципиальное значение и заключается в следующих положениях. Относительно структуры поверхности или поверхностной энергии адсорбента в равновесном процессе адсорбции-десорбции углеводородов  $\Delta E_{ад}$ , в отличие от  $\Delta Q$ , является интегральной величиной, несущей в себе аддитивные свойства.

Адсорбция-десорбция газообразных углеводородов на стереополимерах полипропилена осуществляется на центрах двух типов, – на внешней и внутренней поверхностях [5]. Адсорбционная емкость характеризует процесс межфазного взаимодействия в равновесии суммарно и с учетом емкостных потерь, связанных с десорбцией, диффузией углеводородов в поры (каналы) полимера и фазовыми превращениями адсорбата в узких по-

рах. Метод дифференциальной микрокалориметрии позволяет отдельно регистрировать теплоты (таблица) равновесных процессов адсорбции ( $-\Delta Q$ ) – десорбции ( $+\Delta Q$ ) [8] и других процессов, протекающих с поглощением тепла.

**Таблица.** Тепловые и емкостные параметры адсорбции газообразных углеводородов на поверхности композиций стереоизомеров полипропилена

Адсорбент	Адсорбат	$\pm\Delta Q$ , Дж/моль	$\Delta E_{ад}$ , г/г	$S_a(\Delta E_{ад})$	$S_a(\Delta Q)$	$S_a(n^2)$
ПП	Гексан	-156,1760,5	0,05	1,3	0,9	0,4
	Бензол	-0,360, 6,301	0,07	1,0	0,6	
	Толуол	-47,30	0,05	0,7	0,9	
СП-5	Гексан	-65,29, 23,97	0,06	1,4	2,0	0,9
	Бензол	-1,80, 3,42	0,10	1,6	1,9	
	Толуол	-77,35	0,05	0,7	1,3	
СП-11	Гексан	-90,79, 726,9	0,11	2,7	2,7	1,4
	Бензол	-17,22	0,11	1,7	2,8	
	Толуол	-736,7	0,07	1,0	1,4	
СП-18	Гексан	-250,7, 1651,0	0,17	4,0	8,1	2,9
	Бензол	-58,69, 21,12	0,16	2,4	9,4	
	Толуол	-44,52, 194,8	0,09	1,4	4,4	
СП-40	Гексан	-450,4, 441,7	0,15	3,8	14,1	1,0
	Бензол	-10,14, 349,0	0,17	2,6	1,8	
	Толуол	-514,7, 180,3	0,12	1,9	9,1	
ПАП-10	Гексан	-	0,07	1,3	-	0,6
	Бензол	-	0,10	1,5	-	
	Толуол	-	0,05	0,7	-	
ПАП-15	Гексан	-	0,13	2,5	-	0,6
	Бензол	-	0,07	1,1	-	
	Толуол	-	0,06	1,0	-	

В отдельных случаях метод позволяет регистрировать теплоту даже фазовых переходов «жидкость – кристаллическое состояние» адсорбиру-

ванного углеводорода в узких порах (каналах) полимеров [9]. Поскольку удельная поверхность определяется по формуле (2) на основе выделенной теплоты ( $-\Delta Q$ ) адсорбции без компенсации поглощенной теплоты ( $+\Delta Q$ ), то значения  $S_a$  полимерных материалов, участвующих в физической адсорбции, всегда завышены (таблица).

Объяснением причины расхождения в значениях  $S_a$  по емкости и теплоте адсорбции является также хорошо известный экспериментальный факт, что продолжительность установления равновесия, определенная из кинетических зависимостей адсорбции углеводородных газов на поверхности стереоизомеров полипропилена на 1–2 порядка превышает продолжительность установления равновесия, измеренную по теплотам адсорбции жидких углеводородов на тех же полимерах методом микрокалориметрии.

С ростом содержания аморфного аПП в кристаллическом ПП величина  $S_a$  адсорбентов серии СП увеличивается независимо от метода ее определения (таблица), что соответствует развитию макропористой структуры поверхности полимеров. Адсорбенты ПАП-10 и ПАП-15 аналогичные по составу СП, но индифферентны к адсорбции углеводородов. Это лишний раз подтверждает, что структура поверхности твердых тел одного состава зависит от способа их образования.

#### Выводы

Предложен метод определения удельной поверхности полимерных материалов, основанный на измерении их равновесной адсорбционной емкости.

Метод можно использовать для исследования твердых тел с гладкой и макропористой поверхностью в процессах физической адсорбции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harkins W.D., Jura G. Surface of solids. P. 13. A vapor adsorption method for the determining of the area of a solid // J. Amer. Chem. Soc. – 1944. – V. 66. – P. 1366–1371.
- Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. Calorimetric Determination of Surface Areas: Possibilities of Modified Harkins and Jura Procedure // J. Colloid Interface Sci. – 1979. – V. 68. – № 1. – P. 21–23.
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
- Адсорбент углеводородов из газовой смеси и способ его получения: пат. 2182849 Рос. Федерация. № 2000131340/12; заявл. 13.12.00; опубл. 27.05.02, Бюл. № 15.
- Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г., Антонов И.Г., Чернов Е.Б. Адсорбция углеводородов из газовой смеси на стереоизомерах полипропилена // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 12. – С. 1988–1992.
- Способ получения адсорбента углеводородов из газовой смеси: пат. 2225756 Рос. Федерация. № 2002119945; заявл. 22.07.02; опубл. 20.03.04, Бюл. № 8.
- Великов А.А., Вавилкин А.С. Реконструированный микрокалориметр ДАК-1.1 для исследования веществ разного агрегатного состояния // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – № 1. – С. 282–284.
- Дмитриева З.Т., Былина И.В. Теплоты адсорбции углеводородов на твердых поверхностях // Известия РАН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1415–1418.
- Дмитриева З.Т., Былина И.В. Особенности адсорбции циклогексана на кристаллическом полипропилене // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск, 2003. – С. 527–530.

Поступила 31.05.2011 г.