

АДСОРБЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА КОЛЛОИДНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Г. Г. БАЛАЯН, О. Х. АИРАПЕТЯН, Р. М. ВАРТИКЯН и Н. П. ТУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 12 II 1987

Методом разделения фаз исследована адсорбция различных марок поливинилового спирта на коллоидном кремнеземе, в качестве которого использовался гидрозоль диоксида кремния. Показано, что величина адсорбции падает с ростом рН среды.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Имеющиеся в литературе сведения по адсорбции поливинилового спирта (ПВС) на кремнеземе часто противоречивы относительно влияния на адсорбцию молекулярной массы полимера, содержания в нем ацетатных групп, «возраста» растворов полимеров и т. д. [1—3]. Кроме того, они относятся, главным образом, к таким разновидностям кремнезема, как аэросил, силикагель, кварц. Менее изучено адсорбционное взаимодействие в системе коллоидный кремнезем—ПВС, хотя оно играет важную роль при получении различных композиционных покрытий, неорганических волокон, связующих и т. д. [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования адсорбционного взаимодействия в системе коллоидный кремнезем—ПВС и сделана попытка интерпретации полученных результатов.

Методика исследования

В работе использовали кремнезоль с удельной поверхностью частиц (сферических и плотных) $2,3 \cdot 10^5$ м²/кг, рН 9,1, массовым отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 150, концентрацией по SiO_2 25 масс.%, полученный нами методом ионного обмена [5]. Исследования проводили на трех различных образцах ПВС: ПВС-1, ПВС-2 и ПВС-3 со средневязкостной молекулярной массой 65000, 50000 и 25000 и содержанием ацетатных групп 10,8; 0,75 и 6,6 масс.%, соответственно. В адсорбционных измерениях использовали 1% водные растворы ПВС. Поскольку на адсорбцию оказывает влияние «возраст» растворов ПВС [3], для получения сопоставимых данных применяли растворы ПВС, «возраст» которых составлял 7 суток. Адсорбцию изучали при температуре 298 К в интервале рН 2÷7.

Методика адсорбционных измерений заключалась в следующем. В мерную емкость помещается 7 мл золя с требуемым значением рН (что достигалось обработкой исходного щелочного золя катионообменной смолой в Н⁺-форме) и к нему при перемешивании добавляется заданное количество раствора ПВС. Затем объем полученного раствора доводится до метки (50 мл) дистиллированной водой. Этим достигается

ся поддержание концентрации золя по SiO_2 во всех опытах постоянной и равной 40 г/л. Возможное изменение pH корректировали с помощью растворов HCl и NaOH . Через 2 ч после смешения исходных растворов (при этом, как показали предварительные эксперименты, в системе кремнезоль—ПВС устанавливается адсорбционное равновесие, что характерно для непористых адсорбентов [6]) смесь подвергали центрифугированию в течение 1 ч при ускорении 28000 g. В этих условиях обеспечивается практически полное осаждение твердой фазы без осаждения полимера, не адсорбированного на частицах золя. После разделения фаз определяли равновесную концентрацию ПВС в жидкой фазе методом, описанным в работе [7] и основанным на образовании окрашенного в зеленый цвет комплексного соединения при взаимодействии ПВС с борной кислотой и йодом. Разность исходной и равновесной концентраций ПВС позволяет рассчитать величину адсорбции.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции различных образцов ПВС при различных значениях pH. Как следует из представленных данных, максимальная адсорбция наблюдается при pH 2,0; с ростом pH она падает. Такая зависимость становится понятной, если обратить внимание на механизм адсорбционного взаимодействия. Известно [2, 3], что адсорбция ионных полимеров на гидратированном кремнеземе обусловлена образованием водородных связей между электронодонорными группами макромолекул полимера (в случае ПВС—это гидроксильные группы) и нейтральными силанольными $\equiv\text{SiOH}$ -группами кремнезема. С ростом pH происходит ионизация поверхностных силанольных групп согласно следующей реакции:

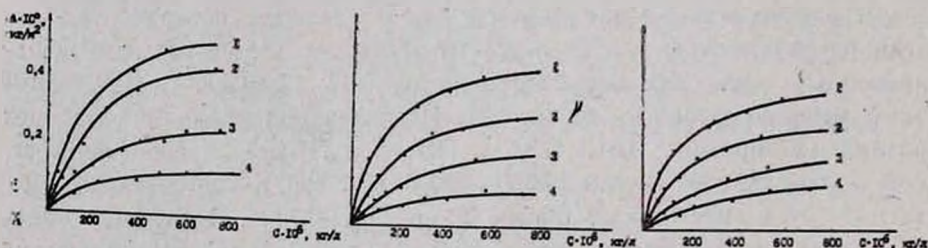
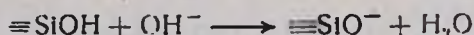


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПВС-1 (а), ПВС-2 (б) и ПВС-3 (в) на коллоидном кремнеземе при pH 2 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 (4).

Уменьшение нейтральных силанольных групп, способных вступать во взаимодействие с макромолекулами ПВС, приводит к падению адсорбции ПВС с ростом pH среды. Этим, очевидно, и объясняется максимальная адсорбция при pH 2,0, т. е. вблизи точки нулевого заряда SiO_2 [8], когда его поверхность полностью гидратирована.

Более наглядно зависимость адсорбции от pH для различных образцов ПВС показана на рис. 2, из которого видно, что в исследован-

ной области рН лучше других адсорбируется ПВС-1. ПВС-2 и ПВС-3 по адсорбируемости примерно равны. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что несмотря на близость молекулярных масс, ПВС-1 адсорбируется значительно лучше, чем ПВС-2, особенно при низких рН. В то же время при близости молекулярных масс (65000 и 50000) содержание ацетатных групп в ПВС-1 (10,8 масс. %) значительно превышает их содержание в ПВС-2 (0,75 масс. %). Это дает основание заключить, что наличие ацетатных групп в полимерной цепи при прочих равных условиях приводит к росту адсорбции ПВС.

Если принять, что наличие гидрофобных ацетатных групп приводит к росту адсорбции ПВС, то следовало бы ожидать более высокой адсорбируемости ПВС-3, содержащего 6,6 масс. % ацетатных групп, по сравнению с ПВС-2. Однако полученные нами экспериментальные результаты (рис. 2) показывают, что адсорбируемость указанных образцов ПВС практически одинакова. В то же время указанные полимеры существенно различаются между собой по молекулярной массе. Отсюда, очевидно, можно предположить характер влияния молекулярной массы ПВС на адсорбцию: с ростом молекулярной массы адсорбция должна расти.

Полученные и представленные на рис. 1 изотермы адсорбции ПВС могут быть обработаны по уравнению Ленгмюра, если представить макромолекулы в виде цепи свободносочлененных звеньев и предположить, что адсорбируется не вся макромолекула, а ее отдельные звенья, находящиеся достаточно далеко друг от друга и адсорбирующиеся независимо друг от друга. В таблице приведены предельные величины адсорбции (A_{∞}) и константы адсорбционного взаимодействия (K) для исследованных полимеров при различных значениях рН, рассчитанные экстраполяцией линейной формы изотерм.

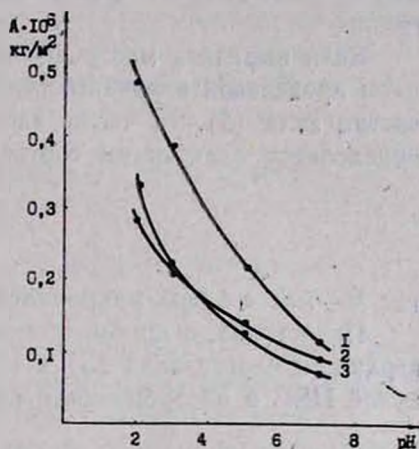


Рис. 2. Зависимость адсорбции ПВС от рН среды: 1—ПВС-1, 2—ПВС-3, 3—ПВС-2 ($C=60 \cdot 10^{-6}$ кг/л).

Значения A_{∞} и K для адсорбции различных типов ПВС на коллоидном кремнеземе

Тип ПВС	$A_{\infty} \cdot 10^5, \text{ кг/м}^2$				$K \cdot 10^{-4}, \text{ л/кг}$ рН 5
	рН 2	3	5	7	
ПВС-1	0,80	0,60	0,34	0,21	0,28
ПВС-2	0,40	0,30	0,21	0,12	0,31
ПВС-3	0,35	0,25	0,20	0,12	0,31

Из данных таблицы следует, что рост рН соответствует снижению предельных величин адсорбции. Константы адсорбционного взаимодействия для исследованных полимеров имеют близкие значения, лежащие в интервале $(0,2—0,6) \cdot 10^4$ л/кг. В качестве примера приведены значения K при рН 5,0.

Ниже приведена интерпретация полученных зависимостей адсорбции от молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп.

Если выразить массу адсорбированного полимера (m) произведением предельной величины адсорбции (A_∞) и суммарной поверхности частиц золя (S), то число адсорбированных макромолекул ПВС (β) определится следующим соотношением:

$$\beta = \frac{A_\infty \cdot S}{M}, \quad (1)$$

где M —масса одной макромолекулы.

Представив, с другой стороны, β в виде отношения суммарной поверхности частиц золя (S) к площади, занимаемой одной макромолекулой ПВС в адсорбционном слое (S'), получим:

$$A_\infty = M/S'. \quad (2)$$

Приняв, что набухшая макромолекула ПВС занимает эффективный объем V , исключенный для сегментов других макромолекул, можно предположить, что

$$S' = nV^{2/3}, \quad (3)$$

где n —коэффициент, зависящий от формы макромолекул.

Принимая, что плотность полимерного клубка $\rho = M/V$, и считая, что ρ и n слабо зависят от молекулярной массы полимера в исследованном интервале молекулярных масс, получим:

$$A_\infty = \frac{M}{S'} = \frac{M}{nV^{2/3}} = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{2/3}. \quad (4)$$

При сделанных выше предположениях отношение предельных величин адсорбции двух полимеров с различной молекулярной массой может быть представлено в виде следующего уравнения:

$$\frac{A_\infty^{(1)}}{A_\infty^{(2)}} = \left(\frac{M_{(1)}}{M_{(2)}}\right)^{1/3}, \quad (5)$$

Анализ полученных уравнений (4) и (5) показывает, что величина адсорбции должна расти с ростом молекулярной массы ПВС и плотности полимерных клубков, что согласуется с полученными результатами (известно [9], что наличие в макромолекулах ПВС ацетатных групп приводит к образованию в водных растворах более плотных клубков).

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Օ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ի. Մ. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ և Ն. Պ. ԽՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ֆազերի բաժանման մեթոդով ուսումնասիրված է տարբեր տիպի պոլի-
վինիլային սպիրտների (ՊՎՍ) ադսորբցիան կոլոիդային սիլիցիումի երկօքսիդի
վրա: Ցույց է տրված, որ ՊՎՍ-ի ադսորբցիայի մեծությունը ընկնում է
рН-ի բարձրացումից և աճում է՝ կախված պոլիմերի մոլեկուլային կշռից և
ացետատային խմբերի քանակից: Բերված է բանաձև, որը կապում է ադ-
սորբցիայի սահմանային մեծությունը պոլիմերի բնութագրերի հետ:

ADSORPTION OF POLYVINYLCALCOHOL (PVA) ON COLLOIDAL SILICA

IH. G. BALAYAN, O. Kh. HAYRAPETIAN, R. M. VARTIKIAN
and N. P. TOUMANIAN

A phases separation method has been applied in order to inves-
tigate the adsorption of different kinds of polyvinylalcohol (PVA) on
colloidal silica. The silica dioxide hydrosol was used as such.

It has been shown that the adsorption of PVA decreases with pH
rise and increases with molecular weight rise, as well as the rise of
acetate groups content. It has been proposed an equation linking the
ultimate adsorption value and the principal characteristics of PVA.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Полищук Т. А. — Колл. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 655.
2. Эгадзай Л. К., Варфоломеева Е. К., Большедворова Г. Л. — Колл. ж., 1979, т. 41, № 2, с. 239.
3. Tadros Th. F. — J. Colloid Interf. Sci., 1978, v. 64, № 1, p. 36.
4. Айлер Р. — Химия кремнезема, ч. 2. М., Мир, 1982, с. 712.
5. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. — Колл. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1205.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. С. — Адсорбция полимеров. Киев, Наукова думка, 1972, с. 195.
7. Zwick M. M. — J. Appl. Chem., 1965, v. 9, № 8, p. 2393.
8. Parks G. A., De Bruyn P. L. — J. Phys. Chem., 1966, v. 66, № 6, p. 967.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в раство-
рах. М., Наука, 1964, с. 720.