

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ГРАФИТИРОВАННЫХ САЖ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕМ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА¹

© 2003 С.В. Лапшин, С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак, Ю.Г. Ступникова²

В работе изучена адсорбция *n*-алканов и ароматических соединений на немодифицированных и модифицированных холестерическим жидким кристаллом графитированных термических сажах (ГТС) различных марок. Обсуждаются причины варьирования удерживания адсорбатов на колонках с различными образцами ГТС, а также влияние неоднородности поверхности ГТС на термодинамические характеристики адсорбции при модифицировании поверхности монослоем мезогена.

Графитированная термическая сажа (ГТС) находит широкое применение при разделении изомеров органических соединений методом газо-адсорбционной хроматографии [1]. Кроме того, применительно к ГТС была разработана полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции [1, 2], используя которую можно рассчитывать теоретические значения термодинамических характеристик адсорбции соединений на поверхности ГТС. В зависимости от способа получения ГТС характеристики удерживания одного и того же соединения могут различаться для различных марок адсорбента на величину порядка 30% [1]. Такое различие в удерживании определяется технологией проведения процесса графитизации пироуглерода, приводящей как к геометрической, так и к химической неоднородности, обусловленной наличием окисленных адсорбционных центров. Одним из способов снижения неоднородности поверхности ГТС является нанесение на поверхность мономолекулярных слоев труднолетучих органических соединений [3]. Модифицирование позволяет в широких пределах изменять химию поверхности ГТС и повышает прочность гранул адсорбента, что значительно расширяет область его применения.

Целью работы являлось сопоставление адсорбционных свойств различных марок графитированных саж, как исходных, так и модифи-

¹Представлена доктором химических наук профессором П.П. Пургиным.

²Лапшин Сергей Викторович, Кудряшов Станислав Юрьевич, Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Ступникова Юлия Геннадиевна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

цированных монослоем холестерического жидкого кристалла холестерил-*n*-пентилоксибензоата.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили с использованием трех типов ГТС (табл. 1). Применяли как немодифицированные, так и модифицированные адсорбенты. Немодифицированную ГТС не подвергали предварительной обработке, за исключением кондиционирования в токе азота. Сажки Sterling FTFF и ECI MT №990 модифицировали монослоем холестерического жидкого кристалла (ЖК) холестерил-*n*-пентилоксибензоата (ХПБ).

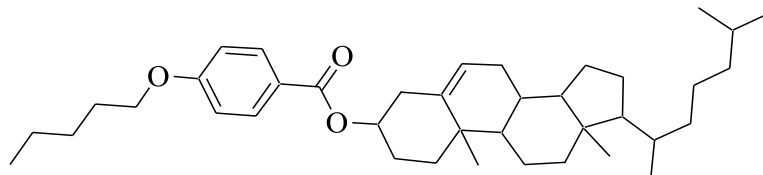


Рис. 1. Температура плавления 421,65 К, температура просветления 508,65 К

Таблица 1

Удельная поверхность изученных образцов ГТС

№	Марка ГТС	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$
1	Sterling MT	7,6
2	Sterling FTFF	11
3	ECI MT №990	8,78

ХПБ наносили из раствора в хлороформе. Навески ЖК были взяты с 20%-ным избытком от расчетного значения, соответствующего образованию монослоя на поверхности ГТС. При проведении расчета молекула ЖК модификатора рассматривалась в проекции, обеспечивающей максимальное покрытие плоской поверхности твердой подложки. Полученное таким образом значение составило $384 \text{ \AA}^2$ (HyperChem, метод ММ+).

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. В работе использовались стеклянные колонки с внутренним диаметром 1 мм. Газ-носитель — азот.

В качестве адсорбатов были использованы *n*-алканы (гексан, гептан, октан) и арены (бензол, толуол, этилбензол).

Методом газо-адсорбционной хроматографии были получены экспериментальные значения констант Генри адсорбции $K_{1,c}$ исследованных соединений при различных температурах. Пробы адсорбатов вводились в виде насыщенного пара; объем пробы — 0,8 мл. Объемная скорость газа-носителя на входе в колонку — $6 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Дифференциальные молярные теплоты адсорбции рассчитывались на основании экспериментально полученных температурных зависимостей [1]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^{S^o}}{R} + 1, \quad (1)$$

где $\bar{q}_{dif,1} = -\Delta \bar{U}$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции; $\Delta \bar{S}_{1,C}^{S^o} = \bar{S}_1^{S^o} - \bar{S}_{g,C}^o$ — разность стандартной дифференциальной энтропии адсорбированного вещества (при адсорбции $\Gamma=1 \text{ моль/м}^2$) и стандартной энтропии адсорбата в газовой фазе (при концентрации $C=1 \text{ моль/см}^3$).

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены температурные зависимости логарифма констант Генри адсорбции *n*-октана, полученные на колонках с немодифицированными и модифицированными адсорбентами. Линейный характер полученных зависимостей на колонках с модифицированной ГТС свидетельствует об отсутствии объемной фазы ЖК на поверхности адсорбента, поскольку не наблюдается скачков удерживания при температурах его фазовых переходов. Аналогичные зависимости были получены и для всех других исследованных соединений.

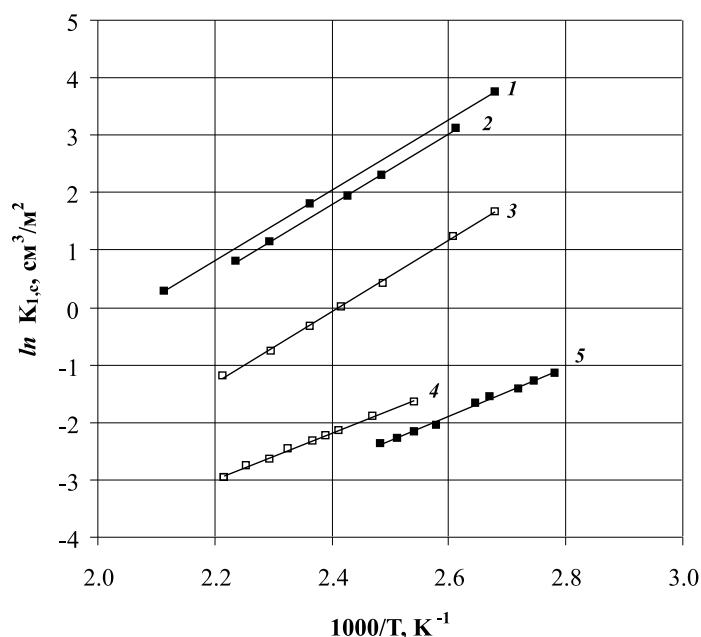


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма констант Генри адсорбции для *n*-октана: 1 — Sterling MT, 2 — Sterling FTFF, 3 — ECI MT № 990, 4 — ECI MT № 990 + монослой ХПБ, 5 — Sterling FTFF + монослой ХПБ

Значения констант Генри адсорбции исследованных адсорбатов при

120 °С представлены в табл. 2. Из приведенных в таблице данных видно, что для образцов сажи Sterling FTFF и Sterling MT различие в удерживании для исследованных соединений не превышает 10-20%. Данный факт указывает на то, что свойства поверхности этих адсорбентов достаточно близки. Константы Генри адсорбции изученных углеводородов, полученные на ЕСИ МТ №990, существенно (в 2–7 раз) меньше, чем для саж Sterling, что, по-видимому, вызвано различием в технологии термообработки адсорбентов, приводящей к геометрической неоднородности поверхности ЕСИ МТ №990. Следует отметить, что различие возрастает с повышением молекулярной массы *n*-алканов и увеличением длины алкильного заместителя в молекулах алкилбензолов.

Нанесение модификатора приводит к более или менее выраженному снижению удерживания адсорбатов на полученных адсорбентах по сравнению с "чистой" ГТС.

Таблица 2

**Константы Генри адсорбции исследованных соединений
при 120 °С**

Адсорбат	$K_{1,c}, \text{см}^3/\text{м}^2$				
	ГТС			ГТС + монослой ЖК	
	№1	№2	№3	№2	№3
<i>n</i> -Гексан	1,60	1,14	0,30	0,03	0,04
<i>n</i> -Гептан	5,73	3,72	0,84	0,06	0,09
<i>n</i> -Октан	18,41	14,39	2,24	0,12	0,20
Бензол	1,07	0,78	0,36	0,03	0,10
Толуол	5,79	4,07	1,45	0,07	0,16
Этилбензол	10,97	8,58	1,88	0,13	0,28

Изученные соединения удерживаются на ГТС ЕСИ МТ №990, модифицированной монослоем ХПБ, сильнее, чем на ГТС Sterling FTFF, модифицированной монослоем того же ЖК. Анализ полученных данных показывает, что, вероятнее всего, различные значения адсорбционных потенциалов исходных образцов ГТС приводят к различной степени упорядоченности молекул модификатора на поверхности адсорбента-носителя. В случае ЕСИ МТ №990, обладающей меньшим адсорбционным потенциалом и невысокой геометрической однородностью, по сравнению с Sterling FTFF, молекулы ЖК образуют на поверхности ГТС достаточно рыхлый мономолекулярный слой, позволяющий молекулам адсорбатов взаимодействовать как с поверхностью монослоя, так и с поверхностью сажи [4]. Высокий адсорбционный потенциал сажи Sterling FTFF и плоское строение поверхности оказывают большее ориентирующее влияние на монослой модификатора, что приводит к его уплотнению, а, следовательно, к тому, что адсорбция соединений в

данном случае происходит преимущественно на поверхности ГТС, покрытой монослоем ЖК.

Снижение адсорбционного потенциала исходных адсорбентов в результате модифицирования происходит вследствие совместного действия двух факторов: увеличения расстояния между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента-носителя на величину, равную толщине молекулы модификатора, и замены силовых центров адсорбента (атомов углерода) силовыми центрами, представленными группами атомов молекул модификатора. Основной вклад в снижение адсорбционного потенциала ГТС вносит первый фактор, так как силы дисперсионного межмолекулярного взаимодействия достаточно быстро убывают с увеличением расстояния между взаимодействующими частицами. При этом мономолекулярный слой модификатора, в зависимости от наличия в его структуре функциональных групп атомов, вносит вклад в адсорбцию в виде ориентационных, индукционных и различного рода специфических межмолекулярных взаимодействий [4, 5].

Адсорбционный потенциал в системе "твердое тело-газ" представляет собой потенциальную энергию молекулы адсорбата в силовом поле адсорбента, непосредственно связанную с величиной константы Генри адсорбции $K_{1,c}$. Энергетический (тепловой) и энтропийный вклады в величину константы Генри адсорбции, как правило, определяются с использованием уравнения (1) на основании температурных зависимостей $K_{1,c}$.

В табл. 3 представлены дифференциальные молярные теплоты адсорбции изученных соединений на немодифицированных и модифицированных ГТС.

Таблица 3

**Дифференциальные молярные теплоты адсорбции
исследованных соединений**

Адсорбат	$\bar{q}_{dif,1}, \text{ кДж/моль}$				
	ГТС			ГТС + монослой ЖК	
	№1	№2	№3	№2	№3
<i>n</i> -Гексан	43,5	38,6	42,0	30,0	25,9
<i>n</i> -Гептан	44,0	44,0	46,5	31,8	29,8
<i>n</i> -Октан	49,4	50,7	50,3	35,3	33,2
Бензол	36,2	35,4	36,7	27,3	35,2
Толуол	44,4	45,2	52,2	27,5	28,5
Этилбензол	47,8	49,6	54,5	30,1	32,6

Из представленных данных видно, что теплоты адсорбции *n*-алканов на всех образцах ГТС близки, тогда как для алкилбензолов теплота адсорбции выше на саже ЕСІ МТ №990. Полученные высокие значения теплот адсорбции алкилбензолов для этой сажи свидетельствуют о том, что пониженные (в несколько раз) величины констант Генри адсорбции $K_{1,c}$ углеводородов

связаны с действием энтропийного вклада, обусловленного геометрической неоднородностью поверхности, сильно отличающейся от плоского строения.

Из данных табл. 3 также видно, что при переходе от "чистого" к модифицированному адсорбенту наблюдается снижение теплот адсорбции для всех изученных соединений, за исключением бензола на ЕСІ МТ №990, для которого это снижение выражено незначительно. Из-за неоднородности структуры монослоя модификатора на этом типе сажи молекула бензола способна внедряться в рыхлую структуру и взаимодействовать непосредственно с поверхностью ГТС. Более плотная упаковка молекул модификатора на поверхности сажи Sterling FTFF приводит к более значительному снижению величины $\bar{q}_{dif,1}$ бензола, так как плотный мономолекулярный слой ХПБ экранирует поверхность ГТС.

Информацию о поведении изученных соединений в поверхностных слоях можно извлечь также из данных об изменении энтропии при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние (табл. 4). Повышенные значения $|\Delta\bar{S}_{1,c}^{S^o}|$ для сажи ЕСІ МТ №990 в ряду немодифицированных ГТС обусловлены тем, что ее поверхность неплоская, вследствие чего свободное движение адсорбированных молекул вдоль нее затруднено. Сравнивая величины $\Delta\bar{S}_{1,c}^{S^o}$ одного соединения при переходе от "чистой" к модифицированной ГТС, можно сделать выводы об изменении характера подвижности молекул адсорбатов в адсорбированном состоянии. Из представленных в табл. 4 данных видно, что при переходе от "чистой" сажи Sterling FTFF к модифицированной, когда образуется плотный монослой модификатора, для *n*-алканов и бензола наблюдается уменьшение подвижности молекул на поверхности адсорбента, в то время как для исследованных алкилбензолов подвижность увеличивается. Это связано с тем, что конформационно гибкие молекулы *n*-алканов способны взаимодействовать с плотной двухмерной структурой, образованной в том числе алкильными заместителями молекул ЖК-модификатора на поверхности ГТС, бензол взаимодействует с ароматическими фрагментами молекул ХПБ. Напротив, в случае алкилбензолов наличие заместителей в их молекулах создает стерические препятствия для таких взаимодействий, что увеличивает подвижность адсорбированной молекулы.

Как было показано выше, в случае ГТС ЕСІ МТ №990 молекулы модификатора образуют на шероховатой поверхности достаточно рыхлый монослой, толщина которого, по-видимому, больше, чем в случае сажи Sterling FTFF, вследствие чего наблюдается уменьшение $|\Delta\bar{S}_{1,c}^{S^o}|$, то есть повышение подвижности *n*-алканов, толуола и этилбензола, адсорбированных на поверхности модифицированной ЕСІ МТ №990. Для бензола, как и в случае Sterling FTFF, при переходе от "чистой" ГТС к модифицированной происходит увеличение значения $|\Delta\bar{S}_{1,c}^{S^o}|$.

Таким образом, в работе показано, что различие в константах адсорбции для немодифицированных графитированных саж обусловлено, в основ-

Таблица 4

Изменение энтропии исследованных соединений при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние

Адсорбат	$-\Delta S_{1,c}^{S^0}$, Дж/(моль·К)				
	ГТС			ГТС + монослой ЖК	
	№1	№2	№3	№2	№3
<i>n</i> -Гексан	113,7	105,3	125,2	113,6	100,5
<i>n</i> -Гептан	104,0	108,1	128,1	112,4	103,9
<i>n</i> -Октан	113,3	115,1	130,9	115,9	106,9
Бензол	98,7	100,4	109,0	111,6	116,0
Толуол	103,2	111,7	131,5	100,2	97,6
Этилбензол	107,6	116,6	113,6	101,8	101,1

ном, влиянием энтропийного фактора, связанного с изменением подвижности адсорбированных молекул при переходе от плоской к микрошероховатой поверхности. Нанесение монослоя мезогенного модификатора снижает теплоты адсорбции и приводит к изменению энтропий, зависящему как от природы адсорбатов, так и от строения монослоя модификатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №01-03-32587).

Литература

- [1] Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.
- [2] Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
- [3] Киселев А.В., Щербакова К.Д., Яшин Я.И. // ЖСХ. 1969. Т.10. №5. С. 951.
- [4] Онучак Л.А., Лапшин С.В. Адсорбция изомеров ксилола на ГТС, модифицированной монослоями ЖК // Вестник Самарского гос. ун-та. 2002. Спец. выпуск. С. 137-144.
- [5] Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю. и др. Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерического жидкого кристалла // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т.46. №4. С. 62-66.

Поступила в редакцию 17/XI/2003;
в окончательном варианте — 17/XI/2003.

**ADSORPTION PROPERTIES OF DIFFERENT SAMPLES
OF GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK,
MODIFIED BY A CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL
MONOLAYER³**

© 2003 S.V.Lapshin, S.Y. Kudryashov, L.A. Onuchak, Y.G. Stupnikova⁴

Adsorption of *n*-alkanes and aromatic compounds on unmodified and the modified by cholesteric liquid crystal graphitized thermal carbon blacks (GTCB) of different marks is investigated. The retention variation of adsorbates on columns with different samples of GTCB, and also agency of heterogeneity of GTCB surface on thermodynamic properties of adsorption at surface modification by a mesogen monolayer are considered.

Paper received 17/XI/2003;

Paper accepted 17/XI/2003.

³Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. P.P. Purygin.

⁴Lapshin Sergey Viktorovitch, Kudryashov Stanislav Yur'evitch, Onuchak Ludmila Ar-tiomovna (onuchak@ssu.samara.ru), Stupnikova Yulia Gennadievna, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.