

УДК 631.434.6

## АДСОРБЦИЯ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЧВЕННЫМИ МИНЕРАЛАМИ

С. М. ЭПШТЕЙН, А. И. КУРБАТОВ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Адсорбция высокомолекулярных полимеров из водных растворов почвенными минералами характеризует взаимодействие полимеров с твердой фазой почвенных агрегатов, имеющее место при искусственном структурообразовании почв [1, 15, 18]. Последнее является эффективным приемом улучшения водно-физических свойств почв, в частности солонцов, а также борьбы с почвенной эрозией [7, 14]. Знание особенностей взаимодействия полимеров с минералами важно для разработки новых структурообразующих препаратов и способов их применения.

Изучалась адсорбция высокомолекулярного полиоксиэтилена (ПОЭ), исследованного ранее в качестве структурообразователя [8, 11], на двух минералах, содержащихся в различных почвах: глинистом с высокоразвитой поверхностью — монтмориллоните — и неглинистом с небольшой поверхностью — кварце. Монтмориллонит представлен аскангелем Асканского месторождения ГССР, физико-химическая характеристика его приведена в работе [4]. Кварц готовили из кварцевого концентрата, который измельчали с помощью вибромельницы. Для очистки от примесей кварц обрабатывали 5% HCl, отмывали от избытка HCl до потери реакции на хлор-ион и высушивали при 110–115°. Для изучения адсорбции были использованы следующие препараты: ПОЭ-1 с молекулярной массой  $0,7 \cdot 10^6$ , ПОЭ-2 —  $1,9 \cdot 10^6$ , ПОЭ-5 —  $6,2 \cdot 10^6$ . Суспензию минералов в растворах ПОЭ различной концентрации при соотношениях (по массе) раствор и минерал для аскангеля — 100 : 0,4 и 100 : 1, кварца — 100 : 5 и 100 : 20 встряхивали на шейкере. Для работы брали 100 г раствора полимера. После встряхивания равновесный раствор отделяли от твердой фазы центрифугированием при 6000 об/мин и определяли в нем концентрацию полимера методом бихроматной окисляемости [9]. Значение адсорбции ( $\Gamma$ ) вычисляли на единицу массы по разности между исходной и равновесной концентрациями полимера.

Изотермы адсорбции ПОЭ на аскангеле, приведенные на рис. 1, представляют собой кривые, близкие по форме к изотерме Ленгмюра. Изотерма адсорбции ПОЭ-2 расположена выше изотермы адсорбции ПОЭ-1, т. е. по мере увеличения молекулярной массы полимера предельная ад-

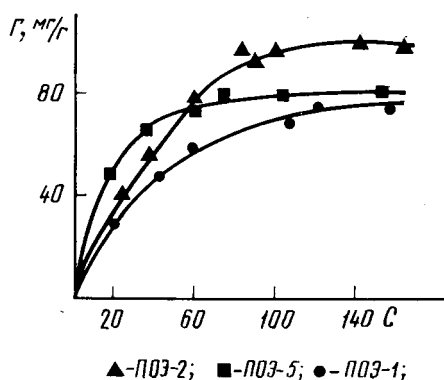


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПОЭ на аскангеле.

$C$  — равновесная концентрация полимера, мг на 100 мл раствора;  $\Gamma$  — количество адсорбированного полимера, мг на 1 г адсорбента;  $\Gamma_{\infty}$  — предельная емкость адсорбции, мг на 1 г адсорбента.

сорбция возрастает. При дальнейшем увеличении молекулярной массы ПОЭ его адсорбция уменьшается — изотерма для ПОЭ-5 расположена ниже изотермы для ПОЭ-2.

Адсорбция вещества твердой фазой сопровождается уменьшением свободной энергии системы и повышением энтропии (энтропийный фактор). На примере адсорбции полиэтиленгликоля (низкомолекулярного ПОЭ) моноонными формами монтмориллонита было показано [17], что с увеличением молекулярной массы полимера энтропия системы возрастает. Последнее, по мнению авторов, обусловлено переходом молекул воды с поверхности сорбента в раствор при адсорбции полимера. На наш взгляд, увеличение энтропии в значительной степени определяется также освобождением и переходом в раствор молекул воды, связанных с полимером, при адсорбции последнего на поверхности сорбента. Отмечается [3], что в водном растворе макромолекулы ПОЭ связаны с молекулами воды водородными связями через эфирный атом кислорода ПОЭ. Здесь образуется «кооперативная структура» воды, более развитая у полимеров с большей молекулярной массой [16]. При адсорбции ПОЭ с большей молекулярной массой освобож-

дается большее количество молекул воды, больше возрастает энтропия и большую адсорбцию вещества следует ожидать. Имеются сведения [17] о росте адсорбции полиэтиленгликоля при увеличении его молекулярной массы от  $2 \cdot 10^2$  до  $2 \cdot 10^4$ .

Однако, как показали исследования, проведенные при использовании электронного микроскопа, ПОЭ с высокой молекулярной массой ( $2,2 \cdot 10^5$ ) находится в растворе в виде надмолекулярных образований (кинетических единиц) сферической формы со средним размером около 30 нм [13]. При увеличении молекулярной массы ПОЭ возрастают размеры кинетических единиц [13]. Поэтому повышение адсорбции по мере увеличения молекулярной массы, наблюдаемое для полимеров, находящихся в виде отдельных макромолекул, не всегда может быть обнаружено [5], что и подтверждается экспериментальными данными (рис. 1).

Адсорбция ПОЭ минералами в некоторой степени характеризует процессы, проходящие в естественных условиях в почвах, когда при взаимодействии растительных остатков, гумусовых веществ с минералами образуются почвенные агрегаты. Их прочность зависит от типа адсорбции органического вещества минералами, поэтому важно было установить механизм адсорбции ПОЭ адсорбентами и определить места адсорбции для последних. Проведенный рентгеноструктурный анализ (на рентгеновской установке ДРОН-1,  $K_{\alpha}$ -излучение,  $V=30$  кВ,  $I=10$  мА) продуктов обработки Na-аскангеля водными растворами ПОЭ показал, что кинетические единицы ПОЭ не проникают в межплоскостные (междюльфовые) пространства аскангеля. Действительно, базальные рефлексы (001) исходного Na-минерала и продуктов его обработки ПОЭ практически не отличались друг от друга — соответственно 1,25; 1,24 и 1,25 нм. Невозможность проникновения изучаемых полимеров в межплоскостные пространства аскангеля обусловлена стерическим фактором — кинетические единицы ПОЭ в виде «сферидов» со средним размером около 30 нм значительно превышают размеры межплоскостных пространств.

Сопоставляя приведенный размер кинетических единиц ПОЭ с размерами переходных пор (3—32 нм) исследуемого аскангеля [12], можно заключить, что диффузия кинетических единиц высокомолекулярного ПОЭ возможна только в переходные поры минерала.

Меньшая адсорбция ПОЭ-1 по сравнению с ПОЭ-2 связана с меньшими кинетическими единицами у ПОЭ-1, которые «проваливаются» в переходные поры. Увеличение молекулярной массы полимера вызывает рост размеров «сферидов» ПОЭ, которые, очевидно, соизмеримы с переходными порами. Повышение молекулярной массы полимера вызывает увеличение адсорбции ПОЭ-2, так как масса каждой структурной единицы ПОЭ больше, что и наблюдается для ПОЭ-2.

При дальнейшем увеличении молекулярной массы препарата ПОЭ (ПОЭ-5) адсорбция уменьшается, что объясняется стерическим фактором: кинетические единицы ПОЭ с молекулярной массой  $6,2 \cdot 10^6$  уже не способны в значительном количестве проникать в переходные поры аскангеля.

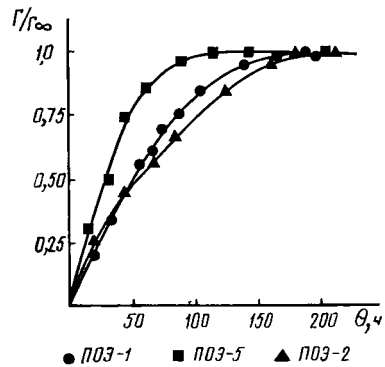


Рис. 2. Кинетика адсорбции ПОЭ на аскангеле ( $C=100$  мг/100 мл).

Обозначения те же, что на рис. 1.

Справедливость этого положения подтверждается данными кинетики адсорбции. На рис. 2 видно, что кинетические кривые ПОЭ-1 и ПОЭ-2 сходны; время достижения адсорбционного равновесия для этих препаратов  $\sim 190$  ч. Кинетическая кривая ПОЭ-5 значительно отличается от первых двух, а время достижения адсорбционного равновесия в этом случае только 115 ч. Полагая, что кинетика адсорбции препаратов полимеров определялась «внутренней диффузией», как наиболее медленным процессом [6], более быструю кинетику адсорбции препарата ПОЭ-5 можно объяснить сильнее выраженным внешним характером адсорбции. Внешняя сорбция, не осложненная диффузией в поры сорбента, протекает быстрее, чем внутренняя.

Поскольку среди изучаемых препаратов ПОЭ наиболее прочным структурообразующим действием обладают препараты ПОЭ-2, связывающие как внешнюю, так и внутреннюю поверхности аскангеля, при изучении адсорбции на кварце использовали препараты ПОЭ-2. Изотерма адсорбции этих препаратов (рис. 3) практически прямая

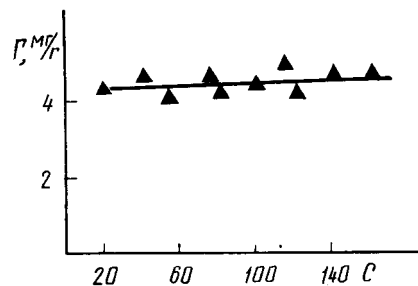


Рис. 3. Изотерма адсорбции ПОЭ-2 на кварце.

Обозначения те же, что на рис. 1.

линия. Значение предельной адсорбции ПОЭ кварцем намного меньше, чем аскангелем, — соответственно 4,6 и 90,5 мг на 1 г адсорбента.

Высокодисперсные адсорбенты, какими являются аскангель и кварц, принято характеризовать по значению удельной адсорбции, т. е. адсорбции вещества на

единицу поверхности ( $m^2$ ). Удельная поверхность аскангеля и кварца равна соответственно 38 и  $1 m^2$  [10], отсюда удельная адсорбция аскангеля составляет  $2,4 mg/m^2$ , кварца —  $4,6 mg/m^2$ . Меньшая удельная адсорбция аскангеля, по-видимому, объясняется недостаточностью части его пор кинетическим единицам ПОЭ. Кварц принято считать непористым сорбентом [2], сорбирующим всей поверхностью. Таким образом, если судить по удельной адсорбции, то аскангель сорбирует не всей поверхностью, а только крупными порами, образуя большие конгломераты с органическим веществом, в то время как у кварца, очевидно, таких агрегатов не образуется.

1. Адсорбция аскангелем полиоксиэтилена с молекулярной массой в интервале  $0,7 \cdot 10^6$ — $6,2 \cdot 10^6$  описывается изотермами, близкими по форме к изотерме Ленгмюра, а адсорбция ПОЭ кварцем — прямой.

2. Зависимость предельной адсорбции ПОЭ аскангелем от молекулярной массы выражается рядом:  $ПОЭ-1 < ПОЭ-5 < ПОЭ-2$ . Увеличение адсорбции ПОЭ с ростом молекулярной массы связано с энтропийным фактором, уменьшение — со стерическим.

3. Установлена как внешняя, так и внутренняя адсорбция ПОЭ аскангелем.

4. Удельная адсорбция ПОЭ кварцем больше, чем аскангелем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арипов Э. А., Кадыров Н., Ахмедов К. С. Электронно-микроскопическое исследование структурообразования в растворах водорастворимых полимеров К-4 и ПАА-1 в зависимости от pH среды. — Докл. АН УзССР, 1966, № 3, с. 34—36. — 2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. — 3. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. — 4. Злочевская Р. И., Ильинская Г. Г., Куприна Г. А. Особенности строения, состава и физико-химических свойств моноионных образцов каолиновой и монтмориллонитовой глин. Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1972, вып. 2, с. 5—25. — 5. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. — 6. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. — 7. Ревут И. Б., Масленкова Г. Л., Романов И. А. Химические способы воздействия на испарение и эрозию почв. Л.: Гидрометеоздат, 1973. — 8. Эпштейн С. М., Ревут И. Б. Формирование искусственных почвенных агрегатов. — Тр. 10-го междунар. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974, т. I, с. 181—186. — 9. Уни-

фицированные методы анализа вод/Под ред. Лурьев Ю. Ю. М.: Химия, 1971. — 10. Эпштейн С. М., Пашкова Т. Л., Гаврилова В. С. Определение удельной поверхности почв, минералов и минерал — органических комплексов газохроматографическим методом. — Почвоведение, 1974, № 12, с. 154—158. — 11. Эпштейн С. М. Кинетика стабильности искусственных почвенных агрегатов. — Почвоведение, 1976, № 8, с. 68—74. — 12. Эпштейн С. М. Формирование синтетических почвенных агрегатов. — Почвоведение, 1976, № 1, с. 117—124. 13. Cuniberti C., Ferrando F. — Polymer, 1972, vol. 13, N 7, p. 379—384. — 14. Gardner W. H. — Meded. Facult. Landb. Rijhsuniv. Gent., 1972, vol. 37, N 3, p. 1046—1061. — 15. Greenland D. T. — Proc. Symposium the Fundamentals of Soil Conditioning. Ghent, 1972, p. 897—914. — 16. Hammes G. G., Shimmel P. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, N 2, p. 442—446. — 17. Parfitt R. L., Greenland D. T. — Clay Min., 1970, vol. 8, N 3, p. 305—315. — 18. Shamp N., Hugelbroeck I. — The second soil ASEAN conference. Jakarta, 1972, p. 73—79.

Статья поступила 18 апреля 1983 г.

## SUMMARY

Adsorption of high-molecular polyoxyethylene (POE) with different molecular masses ( $0,7 \cdot 10^6$ ,  $1,9 \cdot 10^6$ ,  $6,2 \cdot 10^6$ ) on dispersed montmorillonite and quartz was studied. Isotherms of POE adsorption on ascangel are expressed by Langmuire equation, and on quartz by a straight line.

POE is adsorbed on the outer surface of montmorillonite and on transition pores, the sizes of which are comparable with those of separate kinetic units of POE. In intersurface spaces of ascangel no POE was found. On quartz it is adsorbed on the outer surface.

Specific adsorption of POE on montmorillonite is almost twice as little as on quartz.