

УДК 541.183.5:661.185:669.55

П. Л. ПАШУЛЯ, Я. Т. ТАТОМИР, А. П. ГРАБАРОВСЬКА

АДСОРБЦІЯ ДЕЯКИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ НА ЦИНКУ

Довгий час значенню вуглеводню в емульсійних травильних розчинах не приділялось достатньої уваги.

Однак дослідження [3, 8, 9] показали, що ароматичні вуглеводні відіграють велику роль при формуванні адсорбційного захисного шару на бічних гранях друкуючих елементів і виборі поверхневоактивної речовини (ПАР).

Введення вуглеводню в азотну кислоту без ПАР не поліпшує захисту друкуючих елементів і швидкість розчинення пробільних елементів при цьому практично не змінюється. Але, якщо вуглеводень вводиться в азотну кислоту з ПАР, то значно підвищується захист друкуючих елементів. Це дало підстави вважати, що він добудовує адсорбційний шар ПАР на металі [7] і має полімолекулярну структуру.

При вивченні адсорбції головних складових компонентів сульфатованого касторового масла на цинку виявлено, що в присутності ароматичного вуглеводню останній досить ефективно зв'язується з молекулами МКС і разом з ними адсорбується на металі [10].

Виконані в динамічних умовах (роторна травильна машина) визначення адсорбції радіоактивного бензолу з міченим вуглецем (C^{14}) з кислотою емульсії в присутності МКС підтверджують присутність вуглеводню в адсорбційному шарі. Питома активність «м'якого» бета-випромінювання, зареєстрованого лічильником «Протока», досягла у вивченому діапазоні температур 50—54 імп./хв \times мм^2 поверхні мікроцинку. Вплив температури на адсорбцію бензолу на мікроцинку в динамічних умовах наведено нижче:

Температура, °С	Активність, імп./хв	Питома активність, імп./хв·мм ²
24	3900	50,0
27	4200	53,9
30	4000	51,3
34	4000	51,3

Досліди показали, що бензол досить стійко адсорбується, про що свідчить незалежність адсорбції від температури у дослідженому інтервалі. Але дані адсорбції вуглеводню в присутності МКС не дають змоги говорити про самостійну адсорбцію вуглеводню, тому що він може проникати у міцелярні структури МКС і разом з ними транспортуватись на адсорбент.

Оскільки у дослідах відсутні кількісні дані про адсорбцію вуглеводню на мікроцинку і структуру його адсорбційних шарів, то виникла потреба дослідити адсорбцію деяких ароматичних сполук з водних і неводних розчинів.

Адсорбцію ароматичних вуглеводнів бензолу, толуолу, ксилолу та диетилбензолу досліджували з розчинів їх у гептані на мікроцинку шляхом вимірювання щільності рівноважних розчинів до та після адсорбції зі застосуванням градуйованих кривих залежності щільності від концентрації.

Щоб не порушувати поверхневі властивості мікроцинку та наблизити досліди до реальних умов, адсорбцію вуглеводнів визначали не на порошковому металі, а на пластинках розміром $30 \times 30 \times 1,7$ мм. Питома поверхня цинку становила $6,5 \cdot 10^2$ см²/г [12].

З рис. 1 видно, що ізотерми розміщені в додатній та від'ємній областях. Додатний знак вказує на переважну адсорбцію ароматичних вуглеводнів, а від'ємний — адсорбцію гептану.

Ізотерми адсорбції ароматичних вуглеводнів з гептану мають складний характер. При цьому чітко простежується вибірковий характер адсорбції обох компонентів.

Розрахунки товщини адсорбційного шару за методом Русанова [11] показали, що ароматичні вуглеводні утворюють на мікроцинку адсорбційні плівки порядку 10^3 Å. Наприклад, бензол створює плівку завтовшки до $1,2 \cdot 10^3$ Å, толуол — $9,9 \cdot 10^3$ Å, ксилол — $10 \cdot 10^3$ Å і диетилбензол — $28,8 \cdot 10^3$ Å.

Таким чином, товщина адсорбційної плівки залежить від кількості та довжини вуглеводних замісників у бензольному кільці.

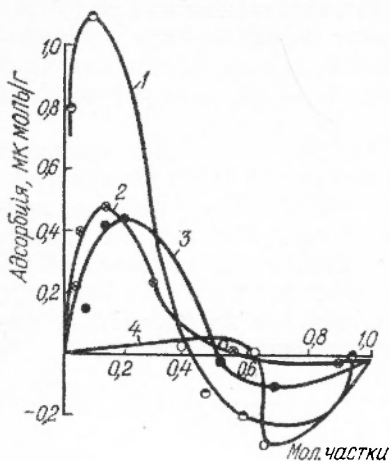


Рис. 1. Ізотерми адсорбції диетилбензол-гептан (1), (o-, m-, p-) ксилол-гептан (2), толуол-гептан (3) і бензол-гептан (4) на мікроцинку при 20°C.



Рис. 2. Ізотерма адсорбції бензолу з водних розчинів його на мікроцинку при 20°C.

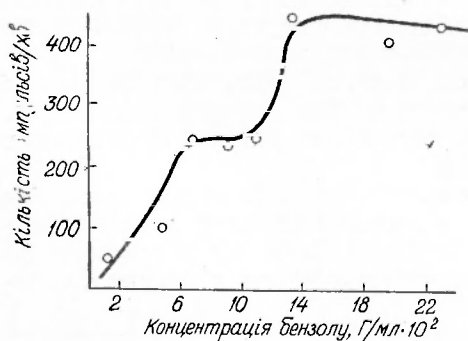


Рис. 3. Ізотерма адсорбції радіоактивного бензолу (C^{14}) на мікроцинку з вазелінового масла при 20°C.

Але в реальних умовах травлення маємо справу з емульсією, де в ролі дисперсійної фази виступає вода (точніше водний розчин кислоти), тому доцільно вивчити адсорбцію ароматичного вуглеводню з полярного середовища.

Відомо, що з поганих розчинників адсорбтив адсорбується краще, ніж з хороших. Разом з цим адсорбція будь-якої речовини

з даного розчинника залежить від спорідненості молекул розчинника з адсорбентом. Зі зростанням цієї спорідненості адсорбція розчиненої речовини зменшується.

Поверхня мікроцинку, будучи в певній мірі окисленою (тим більше в реальних умовах процесу), має певну гідрофільність, що повинно дещо обмежувати адсорбцію ароматичного вуглеводню. Заради простоти ми вивчали адсорбцію бензолу з води на поверхні мікроцинку. Зміну концентрації бензолу в воді при адсорбції визначали за методикою праці [5]. Тривалість адсорбції 60 хв, температура 25° С.

Із рис. 2 видно, що на поверхні мікроцинку утворюється адсорбційний шар змінної товщини. У зоні концентрації рівноважного розчину бензолу нижче 10 мг/мл, де частина бензолу розчиняється у воді, утворюється, мабуть, мономолекулярний адсорбційний шар. Відсутність різкого підйому початкової ділянки ізотерми свідчить про гальмуючу дію молекул води при мономолекулярній адсорбції бензолу.

Зі зростанням концентрації бензолу у воді його розчинність різко зменшується і на поверхні мікроцинку утворюється новий адсорбційний шар. Подібний характер має адсорбція бензолу з вазелінового масла (рис. 3).

Обчислена за значенням точки B [4] (32 мк·моль/г) товщина шару дорівнює 436 Å. В такому шарі на молекулу бензолу припадає всього 0,34 Å² поверхні мікроцинку, що на два порядки менше площі, яка припадає на молекулу бензолу в рідині (39,7 Å² [1]).

Товщина молекул бензолу дорівнює 3,7 Å, а діаметр — 7 Å [6]. У такому разі вичислена товщина адсорбційного шару в 120 разів більша товщини моношару молекул бензолу, адсорбованих у горизонтальному положенні, або в сумі дорівнює вісімдесяти моношарам вертикально орієнтованих молекул бензолу.

Присутність плато на ізотермі свідчить про припинення на поверхні адсорбенту утворення адсорбційного шару певної товщини.

З розрахунків товщини адсорбційного шару випливає, що плато на ізотермі в інтервалі концентрацій 15... 60 мг/мл відображає побудову не мономолекулярного, а відразу полімолекулярного адсорбційного шару. Це дає підстави вважати, що при достатній концентрації бензолу у воді молекули бензолу агрегуються і в такому стані переходять з поганого розчинника на поверхню розділу адсорбент—розчин. Цим, мабуть, можна пояснити досить значну адсорбцію бензолу на мікроцинку з водного середовища.

Таким чином, ароматичні вуглеводні, як і ПАР [12], досить добре адсорбуються на мікроцинку як з полярних, так і неполярних середовищ. Їх адсорбційна активність зумовлена, очевидно, взаємодією π -електронів бензольного ядра з активними центрами на поверхні металу [2].

Список літератури: 1. *Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В., Королев А. Я.* Теплота адсорбції вуглеводородов на сажах с различной степенью графитирования. — Кол. ж., 1958, т. 20, № 3. 2. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизм

неорганических реакций. — М.: Мир, 1971. 3. *Грабаровська А. П., Пашуля П. Л., Мінова Н. В.* Роль міжфазного натягу при оцінці якості складових захисного препарату для емульсійного травлення. — Поліграфія і видавнича справа, 1974, № 10. 4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1970. 5. *Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И.* Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. 6. *Паулинг Л.* Природа химической связи. — М.; Л.: Госхимиздат, 1947. *Скобло В. А., Демиденко К. А., Нестерова Г. Г.* Адсорбция из растворов *n*-гептан-бензол и *n*-гептан-толуол синтетическими цеолитами СаА и NaX. — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газ. пром., 1974, вып. 107. 7. *Пашуля П. Л.* Изучение сущности защиты печатающих элементов при емульсионном травлении. — Сб. тр. УНИИПП, 1963, вып. 7. 8. *Пашуля П. Л., Грабаровская А. Ф., Жуковский В. Л.* и др. Нефтяной растворитель для емульсионного травления. — Полиграфія, 1971, № 10; *Зелізний А. М., Лобов В. А., Грабаровская А. Ф.* и др. Нефтяной растворитель для емульсионного травления печатных форм. — В кн.: Исследования и разработки в полиграфической промышленности. Львов: Вища школа, 1973. 9. *Пашуля П. Л., Клечак Г. Н.* Углеводороды для емульсионного травления. — Полиграфическое производство, 1962, № 9. 10. *Пашуля П. Л., Татомыр Я. Т., Якушева О. А.* Исследование адсорбции сульфатированного касторового масла на цинковом сплаве. — Ж. физ. хим., 1977, т. 51, № 8. 11. *Русанов А. И., Сонина Т. В.* — В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем в теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, вып. 2. 12. *Татомыр Я. Т., Пашуля П. Л., Грабаровская А. Ф.* Адсорбция некоторых поверхностно-активных веществ на цинковом сплаве. — Ж. прикл. хим., 1977, т. 50, № 1.

According to a direct method of adsorption out of polar and unpolar medium thickness of adsorped films are studied. These films have polymolecular structure. Benzol adsorption in the limits studied does not depend on temperature.

Стаття надійшла в редакцію 14 квітня 1979 року