

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
oraz Zakład Chemii Fizycznej

Michalina DĄBKOWSKA, Jan RAYSS

Zastosowanie termicznej analizy derywatograficznej do badania przemian fazowych
filmów n-oktadekanolu na powierzchni stałych adsorbentów

Использование термического дериwатогpафического анализа для исследования
фазовых переходов в тонких пленках n-октадеканола на поверхности
адсорбентов

An Application of Derivatographic Thermal Analysis to the Study of the Phase Transitions
of n-Octadecanol Films Deposited on Solid Adsorbents

Alifatyczne długołańcuchowe kwasy i alkohole tworzą na powierzchni wody cienkie warstwy (filmy) o zdefiniowanej strukturze [13], dzięki czemu były i są do tej pory często stosowane w badaniach naukowych dotyczących zjawisk adsorpcji.

Ciepła adsorpcji alkoholi alifatycznych długołańcuchowych z roztworów heptanowych na sproszkowanych substancjach wyznaczyli Allen i Patel [2], na sitach molekularnych (zeolitach typu 5A) — Penczew i współprac. [15]. Ogariew mierzył efekty cieplne przy tworzeniu się jednocząsteczkowych warstw oktadekanolu na powierzchni wody [14]. Natomiast Volhardt, Zastrow i Wnestneck wyznaczyli potencjał powierzchniowy $C_{18}H_{37}OH$ na wodzie [22].

Krmojan i współprac. [11, 12] zaobserwowali ujemny wpływ pierwszorzędowych alkoholi na parowanie wody poprzez skondensowaną jednocząsteczkową błonkę n-oktadekanolu. Good zastosował monowarstwy oktadekanolu w roli inhibitorów odparowywania wody w komorach jonizacyjnych [7]. Natomiast Gordon wykorzystał właściwość oktadekanolu tworzenia jednocząsteczkowego filmu na granicy faz i zastosował n-oktadekanol w technice barwienia preparatów mikroskopowych w roli odczynnika zwilżającego [18].

Koncepcja przedstawionych przez nas badań opiera się na wynikach prac zainicjowanych przez Giddingsa [6] i następnie szeroko rozwijanych przez Serpineta [20] oraz Waksmundzkiego i Rayssa [23]. Zostało stwierdzone, że monowarstwy alkoholi długołańcuchowych powstają najłatwiej na hydroksylowanych powierzchniach adsorbentów

stałych. Przy tym właściwości obydwóch rodzajów filmów — na powierzchni wody i na nośnikach stałych — wykazują podobieństwa pod względem ich struktury, gdyż cząsteczki alkoholu są ustawione prostopadle do powierzchni nośników (łańcuchami węglowodorowymi na zewnątrz filmu), a każda cząsteczka w monowarstwie zajmuje powierzchnię $(20 - 21) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. W ten sposób uporządkowana warstewka powierzchniowa zachowuje swoją strukturę do temperatury wyższej od temperatury topnienia badanego alkoholu o kilkanaście do kilkudziesięciu stopni, co oczywiście zależy od energii powierzchniowej stosowanego adsorbentu i jego tekstury. Po przemianie fazowej zajmowana przez 1 cząsteczkę w monowarstwie powierzchnia zwiększa się do $28 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [13, 20].

Celem tej pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania derywatografu OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey, do badania właściwości układów składających się z adsorbentów z nałożonymi na nie filmami n-oktadekanolu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki

Alkohol n-C₁₈H₃₇OH cz.d.a. prod. Fluka A.G. (Szwajcaria), destylowany w próżni i następnie dwukrotnie rekrytalizowany z metanolu.

Nośnik do chromatografii gazowej „Gas Chrom RZ” o powierzchni właściwej ok. 4 m²/g i średnicy ziarna 0,15–0,2 mm, silanizowany dwumetyłodwuchlorosilanem. prod. Applied Science Laboratories (USA).

Żel krzemionkowy o powierzchni właściwej 15,7 m²/g i o średnicy ziarna 0,1–0,2 mm otrzymany w Zakładzie Chemii Fizycznej UMCS, z szerokoporowatego żelu krzemionkowego, prod. POCh Gliwice.

Z wymienionych substancji przygotowano do badań derywatograficznych próbki przez naniesienie 0,100 g alkoholu oktadecylowego na 1,118 g adsorbentu „gas chrom RZ” oraz również 0,100 g oktadekanolu na 1,435 g żelu krzemionkowego.

Jako substancję wzorcową do wyznaczania ciepła topnienia n-oktadekanolu zastosowano metadwunitrobenzen cz.d.a. prod. POCh Gliwice.

Aparatura i tok postępowania

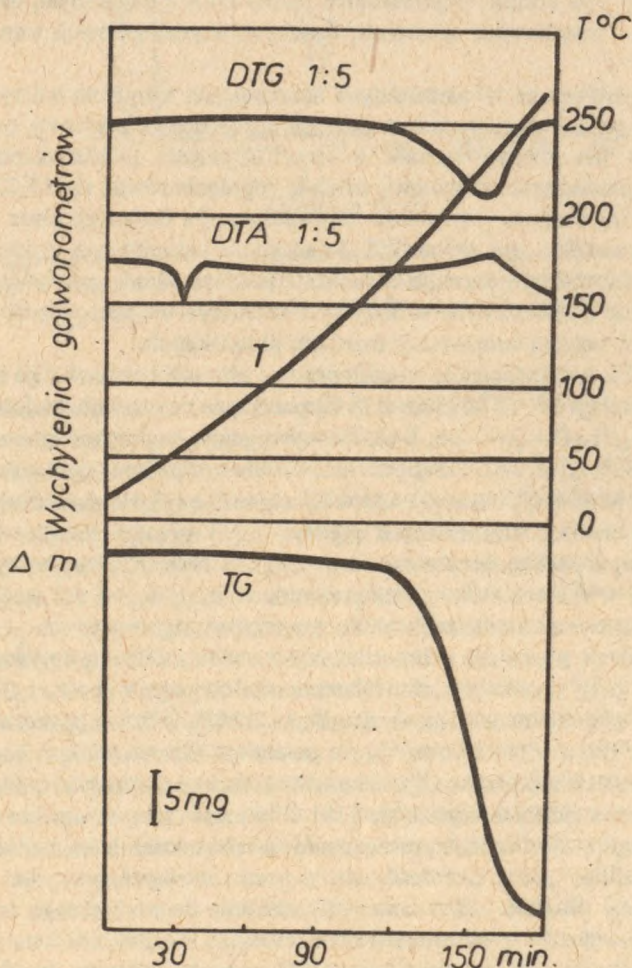
Do badań zastosowano derywatograf typu OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey, produkcji MOM (Węgry).

Pomiary wykonywano z różnymi masami próbek badanych substancji (od 0,040 do 0,200 g) w tyglach platynowych, ogrzewanych w atmosferze powietrza od 20°C do 100–300°C z różnymi szybkościami przyrostu temperatury, przy czułościach pomiarów TG 50 mg, DTG 1:5 oraz DTA od 1:5 do 1:1. Pomiary wykonywano przy włączonej pompie wodnej w celu odprowadzenia lotnych produktów termicznego rozpadu oktadekanolu. Jako substancję porównawczą do analizy różnicowej użyto α -Al₂O₃.

WYNIKI POMIARÓW I WNIOSKI

Krystaliczny n-oktadekanol, poddany analizie derywatograficznej, ogrzewany stopniowo w tyglu platynowym w zakresie temp. 20–270°C (ryc. 1) wykazuje trwałość struktury aż do temperatury topnienia 59°C (332 K), zgodnie z danymi w literaturze [4, 10].

Rozkład termiczny stopionego n-oktadekanolu zaczyna się w badanych warunkach w temp. 160–165°C (433–438 K), przybiera maksymalną szybkość w temp. ok. 220°C (493 K) z równoczesnym wydzielaniem tylko lotnych produktów rozkładu. Potwierdza



Ryc. 1. Derywatogram 40 mg n-oktadekanolu
Szybkość ogrzewania $V = 1,5^{\circ}\text{C}$ na minutę;
czułość pomiaru TG 50 mg, DTG 1:5, DTA 1:5

to dane Galweya, który wykazał doświadczalnie, że podczas ogrzewania alifatycznych alkoholi (zawierających w drobinie od 7 do 18 atomów węgla) powstają olefiny, a następnie benzen i CO_2 jako końcowe produkty utlenienia alkoholi [5]. Reinheckel i współprac. [19] wykazali, że w obecności katalizatora Cu-Zn pierwszy stopień odwodornienia ciekłego oktadekanolu rozpoczyna się w temp. 250°C (523 K).

Wyraźny ostry endotermiczny pik na uzyskanych krzywych DTA n-alkoholu oktadecylowego, przy równocześnie nie zmieniających się krzywych TG i DTG w obrębie jego temperatury topnienia, pozwala na wykorzystanie pomiarów derywatograficznych do odczytywania wprost z derywatogramów temperatury topnienia (z dokładnością 1°) oraz do stosunkowo łatwego wyliczenia ciepła topnienia n-oktadekanolu z zastosowaniem metody porównawczej powierzchni odpowiednich pików DTA z uzyskanych derywatogramów oznaczanych i wzorcowych substancji, badanych w analogicznych warunkach pomiarowych.

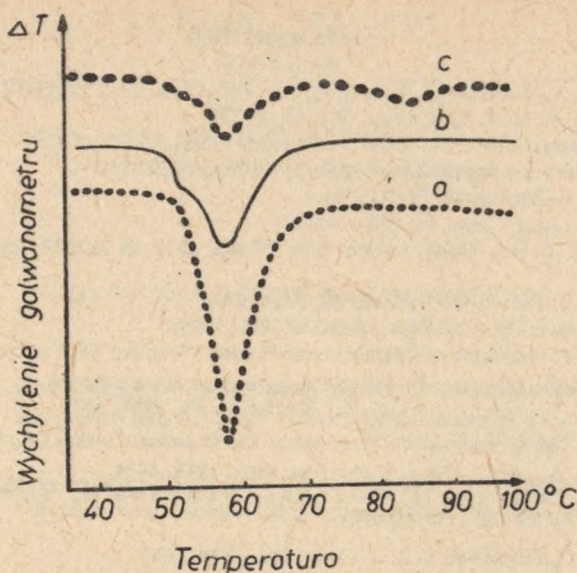
Wyniki nasze oparliśmy na 10 niezależnych oznaczeniach w oparciu o derywatogramy 40, 100 i 200 mg próbek ogrzewanych z różnymi szybkościami przyrostu temperatury. Wyznaczona przez nas średnia wartość z ciepła topnienia n-oktadekanolu wynosi $56,32 \text{ cal/g}$, co w przeliczeniu na molową entalpię topnienia równa się $15,23 \text{ kcal/mol}$.

Zgodnie z przewidywaniami, porównanie derywatogramów badanych przez nas filmów n-oktadekanolu na nośniku „gas chrom RZ” i na żelu krzemionkowym wykazało różnice w zachowaniu się termicznym czystego oktadekanolu i jego filmów naniesionych na adsorbentach, wyraźnie zarejestrowane na krzywych DTA (ryc. 2), przy niezmienności mas próbek ogrzewanych poniżej temperatury rozkładu oktadekanolu.

Na krzywych DTA n-oktadekanolu naniesionego na obu adsorbentach daje się zaobserwować w zakresie temp. $53\text{--}55^\circ\text{C}$ ($326\text{--}328 \text{ K}$) przegięcia na ramieniu endotermicznych pików topnienia $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ (ryc. 2-b, 2-c), nie występujące na derywatogramach krystalicznego oktadekanolu (ryc. 2-a). Przegięcia te związane są z przemianami polimorficznymi odmiany ortorombowej (β) oktadekanolu w heksagonalną (α), która według Phillipsa i Mumforda [16] oraz Abrahamssona i współprac. [1] wykazuje termiczną trwałość w zakresie kilku stopni poniżej temperatury topnienia alkoholu oktadecylowego. Przemiana ta nie zachodzi w ściśle określonej temperaturze. Przy tym jest też możliwe współistnienie obydwu postaci n-oktadekanolu aż do temperatury jego topnienia.

Fakt, że tego rodzaju przemiana polimorficzna jest uwidoczniła na derywatogramach, uzyskanych tylko przy ogrzewaniu oktadekanolu rozłożonego w postaci filmu na powierzchni stałego adsorbentu, można wytłumaczyć działaniem sił powierzchniowych, które stabilizują strukturę filmu i powodują, że przemiany fazowe cienkich błonek następują w węższym zakresie temperatur. Zjawiska takie zostały najwyraźniej zaobserwowane w przypadkach filmów ciekłych kryształów [18]. Efekt wpływu powierzchni winien być tym większy, im większa jest energia powierzchniowa i równocześnie im cieńszy jest film.

Hipoteza ta znajduje pełne potwierdzenie w prezentowanych przez nas wynikach. Zgodnie z koncepcją Shafrin i Zismana [21] odnośnie do krytycznego napięcia powierzchniowego, powierzchnia adsorbentu silanizowanego nie jest zwilżana przez oktadekanol. Zatem występuje on na „gas chromie RZ” w postaci skupisk, znajdujących się w porach nośnika. Tym niemniej nawet siły dyspersyjne, jakimi powierzchnia tego nośni-



Ryc. 2. Fragmenty krzywych derywatograficznych DTA 1:1 z derywatogramów 100 mg oktadekanolu ogrzewanego w powietrzu z szybkością 1°C na minutę; a – n-oktadekanol, b – film oktadekanolu na „gas chrom RZ”, c – film oktadekanolu na żelu krzemionkowym

ka może oddziaływać z n-oktadekanolem, powodując stabilizację struktury $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ i uwidocznienie efektu przemiany polimorficznej.

Odmienne zachowuje się n-oktadekanol naniesiony na SiO_2 . W tym przypadku powstaje zorientowana monowarstwa n-oktadekanolu na powierzchni żelu krzemionkowego. Poza tym siły adsorpcyjne tego nośnika, w porównaniu z siłami dyspersyjnymi „gas chrom RZ”, wywierają większy wpływ na strukturę nie związanej w monowarstwie części oktadekanolu, rozłożonej zresztą na większej powierzchni. Powoduje to zarejestrowanie bardziej wyraźnego piku przemiany polimorficznej w zakresie temp. $53\text{--}55^{\circ}\text{C}$ ($326\text{--}328\text{ K}$) na krzywych DTA.

Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia pojawienie się na krzywej DTA (ryc. 2c) dodatkowego piku w obrębie 82°C (355 K) tylko na derywatogramach alkoholu oktadecylowego naniesionego na żelu krzemionkowym. Wynika on z przemiany fazowej, porównywalnej z polimorficzną przemianą w fazie objętościowej, ale zachodzącej w danym przypadku w fazie dwuwymiarowej, którą stanowi monowarstwa oktadekanolu związana z powierzchnią żelu krzemionkowego mostkami wodorowymi. Przemiana ta, o czym już wspomniano, polega na zwiększeniu powierzchni zajmowanej w filmie przez pojedyncze cząsteczki oktadekanolu i przechodzeniu nadmiaru alkoholu do fazy objętościowej.

Przedstawione przez nas wyniki wskazują, że termiczna analiza derywatograficzna może znaleźć szerokie zastosowanie w badaniach właściwości filmów nałożonych na powierzchniach adsorbentów jako metoda detekcji i oceny efektów energetycznych przemian fazowych cienkich błonek.

PIŚMIENNICTWO

1. Abrahamsen S., Larsson G., Von Sydov E.: *Acta Cryst.* 13, 770 (1960).
2. Allen T., Patel R. M.: *J. Appl. Chem.* 20, 165 (1972).
3. Aveyard R., Briscoe B. J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 68, 478 (1972).
4. Beilsteins Handuch der organischen Chemie. T. I, Berlin 1927.
5. Galvey A. K.: *J. Catalysis* 12, 352 (1968).
6. Giddings J. C.: *Anal. Chem.* 34, 458 (1962).
7. Good W. B.: *U. S. Nat. Techn. Inform. Serv. PB rep.* 1972, nr 212584; [cyt.:] *Chem. Abstr.* 78, 88840t (1973).
8. Gordon C. N.: *J. Ultrastruct. Research* 39, 173 (1972).
9. Hare E. F., Zisman W. A.: *J. Phys. Chem.* 59, 335 (1955).
10. Hodgman C. D.: *Handbook of Chemistry and Physics.* Cleveland, Ohio 1958.
11. Крмоян Т. В., Бохян Е. В.: *Ж. физ. хим.* 43, 1806 (1969).
12. Крмоян Т. В., Погосян Р. К.: *Коллоид. Ж.* 1970, 377.
13. Langmuir J.: *Colloid Symposium Monograph.* The Chemical Catalog Co., Inc., New York 1925.
14. Огарев В. А.: *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* 1971, 1624.
15. Пенчев В., Хадева П., Соянова-Иванова Б., Чаошева Л.: *Докл. Бул. Акад. Наук* 22, 1135 (1969).
16. Phillips J. W. C., Mumford S. A.: *J. Chem. Soc.* 1934, 1657.
17. Ralston J., Healy T. W.: *J. Colloid. Interface Sci.* 42, 629 (1973).
18. Rayss J., Witkiewicz Z., Waksmundzki A., Dąbrowski A.: *J. Chromatogr.* 188, 107 (1980).
19. Reinheckel H., Haago K., Koenig E., Konetzke G.: *Fette u. Seifen* 72, 204 (1979).
20. Serpinet J.: *Wiad. Chem.* 30, 793 (1976).
21. Shafrin E. G., Zisman W. A.: *J. Phys. Chem.* 64, 519 (1960).
22. Volhardt D., Zastrow L., Wnestneck R.: *Colloid. Polymer Sci.* 256, 973 (1978).
23. Waksmundzki A., Rayss J.: *J. Chromatogr.* 119, 557 (1976).

РЕЗЮМЕ

Дериватограф OD 102, системы Ф. Паулик-Й. Паулик-Л. Эрдей, был использован для того, чтобы проследить фазовые переходы в фильмах (на тонких пленках) *n*-октадеканола, нанесенных на поверхность адсорбентов, которые обладали разными химическими свойствами.

Констатировано, что свойства поверхностных пленок *n*-октадеканола отличаются от свойств объемной фазы этого спирта. Этот факт объясняется стабилизирующим влиянием адсорбционных сил на структуру фильмов $C_{18}H_{37}OH$.

SUMMARY

Derivatograph OD 102, syst. F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey, was used to study phase transitions which occur in thin films of *n*-oktadecanol deposited on the surfaces of chemically different adsorbents.

It has been found out that the properties of *n*-oktadecanol in the films are not the same as those observed in the bulk phase. This fact may be explained by a stabilizing influence of adsorptive forces on the film structure of $C_{18}H_{37}OH$.