

УДК 678.01:53:678.746

АДСОРБЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА  
МАКРОПОРИСТЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ*Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин,  
Ю. А. Эльтеков*

При изучении адсорбции пористыми материалами всегда возникает вопрос о доступности внутренней поверхности этих материалов молекулам разных размеров. Таким образом, возникла идея о «молекулярных щупах». В методе молекулярных щупов предполагается, что при помощи набора адсорбентов с молекулами известных, но различных размеров и форм можно определить размеры пор — их поперечник и объем. Например, пористые кристаллы цеолитов CaA с диаметром входных окон в полости  $d = 5 \text{ \AA}$  легко адсорбируют линейные углеводороды  $C_2 - C_{10}$  и практически не адсорбируют разветвленные и циклические углеводороды. Пористые кристаллы фожазита ( $d \approx 10 \text{ \AA}$ ) хорошо адсорбируют многие низкомолекулярные вещества, в том числе бензол и 1,3,5-trimетилбензол. Возникло предположение, что метод молекулярных щупов ограничен областью малых диаметров пор  $d = 3 - 10 \text{ \AA}$ . В то же время многие важные адсорбенты характеризуются порами, лежащими в пределах  $10 - 1000 \text{ \AA}$ .

Для того чтобы метод молекулярных щупов получил распространение и на большие диаметры пор, нам казалось полезным изучить адсорбцию макромолекул различного строения и показать, что именно использование молекул высокомолекулярных веществ способно расширить применение этого метода для оценки размеров пор. С этой целью мы изучили адсорбцию полистирола из разбавленных растворов на однороднопористых адсорбентах одной и той же химической природы, но с различными размерами пор. До сих пор систематического исследования адсорбции полимеров пористыми материалами не проводилось. Однако, известно, например, из работ Енкеля и Румбаха [1] и Еллинека и сотрудников [2, 3], что узкопористые активные угли весьма медленно и слабо адсорбируют некоторые полимеры.

В работах [4, 5] было показано, что кинетика и равновесие адсорбции полистирола силикагелями сильно зависят от размеров пор. В настоящей статье представлены результаты исследования кинетики и равновесия адсорбции двух образцов полистиролов из растворов в  $\text{CCl}_4$  на макропористых адсорбентах одинаковой химической природы (силикагелях) с различными размерами пор.

## Экспериментальная часть

Для исследования были взяты промышленные силикагели и продукты их гидротермальной обработки. Условия гидротермальной обработки образцов, подробно описанные в [6, 7], и их основные структурные характеристики, рассчитанные из изотерм адсорбции паров криптона и бензола, как в [8], приведены в таблице. Вероятный диаметр пор  $d_k$  был рассчитан по уравнению Кельвина. Кривые распределения пор по их размерам приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что почти все образцы характеризуются только одним довольно резким максимумом на этих кри-

вых. Для некоторых образцов максимум распределения пор по их размерам сильно размыт (для силикагелей 6 и 7, и особенно сильно для силикагеля 9). Пунктирная кривая дает распределение пор по их размерам, определенное методом ртутной порометрии и рассчитанное как в [9]. Обе кривые для образца 7 близки. Средний диаметр пор  $d_{cp} = 4 v / s$  близок к  $d_R$ . Перед опытами образцы высушивались при  $200^\circ$  до постоянного веса.

### Условия гидротермальной обработки и структурные характеристики силикагелей

Образец, №	Условия обработки			Структурные характеристики			
	температура, °C	давление, атм	время, часы	удельная поверхность $s$ , $m^2/g$		объем пор, $v_s$ , $cm^3/g$	диаметр пор, $\text{\AA}$
				по криптону	по бензолу		
1	—	—	—	300	285	0,90	110
2	—	—	—	340	355	1,20	120
3	175	9	4	170	166	0,88	140
4	200	16	4	130	127	0,93	220
5	130	4	62	118	123	0,79	280
6	290	95	4	95	80	1,06	410
7	250	50	4	50	47	0,87	550
8	240	30	2	40	—	0,75	750
9	290	95	4	24	21	0,68	800
							1150

Образцы полистирола приготовлены на Кусковском химическом заводе. Полистирол ПС1 был получен сuspензионной полимеризацией и переосажден из бензольного раствора метанолом. Остатки растворителя из полистирола были удалены откачкой в вакууме при  $50-60^\circ$ . Полистирол ПС2 со средним молекулярным весом 290 000 был получен полимеризацией в блоке. Измерение характеристической вязкости  $[\eta]$  при  $25^\circ$  переосажденного в бензоле ПС2 дало  $[\eta] = 1,042$ , что соответствует  $M = 290\ 000$ ; для ПС1  $[\eta] = 0,27$ , что соответствует  $M = 43\ 000$ . Растворитель  $CCl_4$  был дважды перегнан и сохранялся в сосуде над предварительно прокаленным при  $550^\circ$  цеолитом типа X.

Измерения кинетики и равновесной адсорбции и изменения вязкости раствора полимера в присутствии наполнителей проводились так же, как в [5]. Величину гиббсовской адсорбции вычисляли по формуле

$$\Gamma_2(s) = \frac{g^0 - g}{m_a} \frac{s}{s}, \quad (1)$$

где  $g^0$  и  $g$  — концентрация раствора полистирола в  $CCl_4$  до и после адсорбции в  $mg/g$ ,  $m$  и  $m_a$  — количество взятого раствора и адсорбента в  $g$ ,  $s$  — удельная поверхность в  $m^2/g$ .

Вязкость определяли при  $25^\circ$  в вискозиметре Убеллода с диаметром капилляра 0,3 мм, время истечения  $CCl_4 \sim 80$  сек.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены кинетические кривые адсорбции ПС1 (a) и ПС2 (b) из растворов в  $CCl_4$  силикагелями. В случае ПС1 адсорбционное равновесие на широкопористом образце 7 ( $d = 550 \text{ \AA}$ ) достигается практически за несколько часов. Для образцов 3, 4 и 5 с диаметром пор 140, 220 и  $280 \text{ \AA}$  адсорбционное равновесие устанавливается гораздо медленнее, примерно за 30–40 суток, если  $g^0 = 5,4 \text{ mg/g}$ ;  $m_a = 0,52 \text{ g}$  и  $m = 5,3 \text{ g}$ . Адсорбция ПС1 на образце 1 ( $d =$

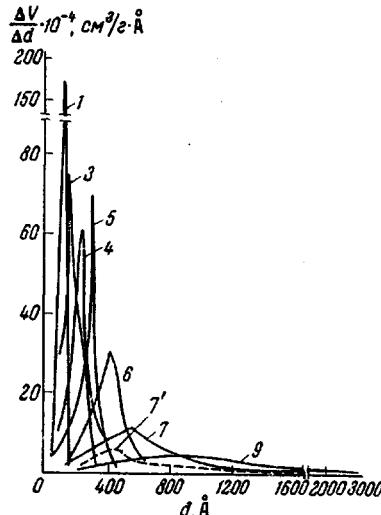


Рис. 1. Кривые распределения пор по их размерам на силикагелях 1, 3–9 (их структурные характеристики приведены в таблице). Прерывистая кривая (7') определена из данных ртутной порометрии. Здесь и далее номера кривых соответствуют образцам в таблице

= 110 Å) ничтожно мала. Следует подчеркнуть, что весьма небольшое различие в величине диаметров пор (140 и 110 Å) у образцов 1 и 3 приводит к резко отличным величинам адсорбции. Такое поведение объясняется тем, что использованные силикагели не были монодисперсными (см. рис. 1), и средний диаметр пор  $d_{cp}$  (см. таблицу) этих образцов

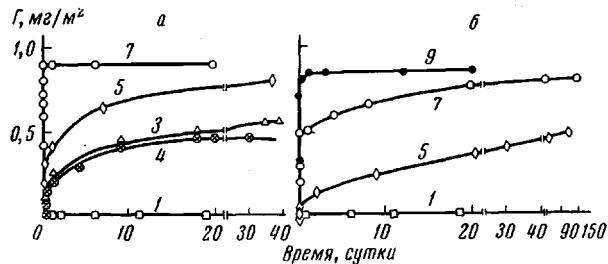


Рис. 2. Кинетика адсорбции из растворов в  $\text{CCl}_4$  силикагелями полистиролов: а — ПС1; б — ПС2

сильно отличается от максимального диаметра пор, вычисленного по формуле Кельвина; образец 1 был более однороден и узкопорист.

Для ПС2 на образце 9 с  $d = 800 \text{ \AA}$  равновесие устанавливается за одни сутки, медленнее изменяется концентрация ПС2 в объемном растворе при адсорбции менее широкопористыми силикагелями с  $d = 550$  и  $290 \text{ \AA}$ . Для образца 7 равновесие устанавливается за 30—40 суток, а для образца 5 это равновесие не достигнуто и за 63 суток. На образце 1 адсорбция ПС2, как и для ПС1, ничтожно мала вследствие того, что размеры макромолекул ПС2 и ПС1 в разбавленном растворе  $\text{CCl}_4$  значительно больше размеров пор.

На рис. 3 представлены изохроны адсорбции двух полистиролов в зависимости от размеров пор адсорбента. Изохона адсорбции для одного часа邦гнута, причем наиболее сильно изогнута изохона для ПС2 ( $M = 290\,000$ ), а для образца 5 ( $d = 280 \text{ \AA}$ ) адсорбция ПС2 в этом случае отрицательна. Это объясняется тем, что в первый момент происходит в

основном адсорбция небольших молекул растворителя. По истечении суток изохона выпрямляется и для ПС1 становится практически линейной. После 10 суток изохроны обращаются выпуклостью к оси адсорбции; для ПС1 разница между изохронами адсорбции за 10 суток и один месяц уже очень мала. Эта разница заметна для ПС2, так как макромолекулы ПС2 гораздо больше и, следовательно, медленнее проникают в поры силикагелей.

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции ПС1 и ПС2, полученные после выдерживания в течение 6 месяцев и рассчитанные на единицу поверхности адсорбента. Изотермы адсорбции ПС2 образцами 1 и 2 практически совпадают с осью абсцисс: адсорбция ничтожно мала. Изотермы адсорбции ПС2 на

Рис. 3. Изохроны кинетики адсорбции полистирола из растворов в  $\text{CCl}_4$  силикагелями с разными размерами пор за 1 час (1), 1 сутки (2), 10 суток (3) и 1 месяц (4); а — ПС1 и б — ПС2

образцах 3—5 практически совпадают. Из кривых распределения объема пор по размерам и совпадения изотерм в изученной области концентрации следует, что образцы 3—5 содержат заметное количество пор  $200\text{--}300 \text{ \AA}$ . По-видимому, самые низкомолекулярные фракции полистирола уже способны адсорбироваться в этих порах (ПС1 содержит больше таких фракций, чем ПС2). Пунктирные кривые представляют изотермы адсорбции на

непористом кремнеземе — аэросиле. Изотермы адсорбции ПС2 образцами 7—9 практически совпадают во всей изученной области концентрации, что указывает на одинаковую доступность почти всех пор для всех макромолекул ПС2. Из сопоставления адсорбции ПС1 и ПС2 образцами 3—5 следует, что адсорбция ПС1 на этих образцах больше, так как основная

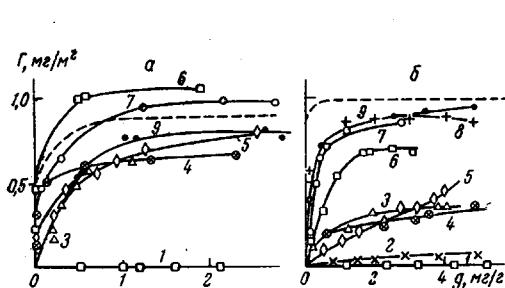


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы адсорбции из растворов с  $\text{CCl}_4$  полистирола ПС1 (а) и ПС2 (б) образцами силикагелей с разными размерами пор. Пунктирные кривые — адсорбция на аэросиле

Рис. 5. Изопикины адсорбции из растворов в  $\text{CCl}_4$  полистиролов ПС1 (а) и ПС2 (б) силикагелями с разными размерами пор при концентрациях полистирола в растворе  $\text{CCl}_4 g = 0,2$  (1); 0,5 (2); 1,0 (3) и 2  $\text{мг}/\text{г}$  (4)

фракция ПС1 содержит макромолекулы меньших размеров, способные проникать в поры меньше 250 Å.

На рис. 5 приведены зависимости адсорбции от диаметра пор силикагелей (эти изопикины представляют собой сечения равновесных изотерм для постоянных концентраций, равных 0,2; 0,5; 1,0 и 2  $\text{мг}/\text{г}$ ). Полученные зависимости для адсорбции ПС1 проходят через максимум при  $d = 410$  Å. Обнаруженный максимум для ПС1 объясняется, по-видимому, известным повышением теплоты адсорбции вследствие эффекта наложения адсорбционного потенциала противоположных стенок пор, диаметр которых соизмерим с диаметром макромолекул. Для ПС2 изопикины резко возрастают при  $d = 300$  Å, что соответствует, очевидно, значению эффективного размера средних макромолекул ПС2.

Следует заметить, что эти изопикины нельзя считать строго равновесными для адсорбции силикагеля с малыми диаметрами пор.

На рис. 6 приведены кинетические

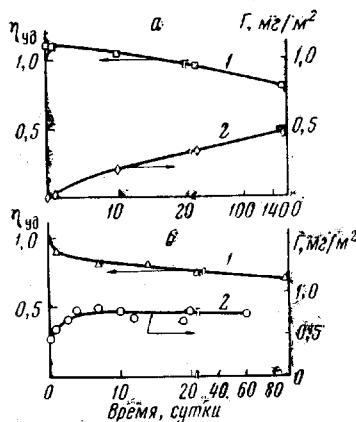


Рис. 6. Кинетика изменения удельной вязкости раствора полистирола ПС2 в  $\text{CCl}_4$  в результате адсорбции (кривые 1) а — силикагелем 5 ( $d = 280$  Å) и б — силикагелем 8 ( $d \approx 750$  Å) и кинетика адсорбции этими силикагелями (кривые 2)

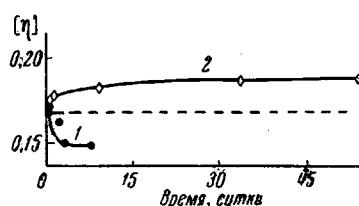


Рис. 7. Изменение характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора полистирола ПС2 в  $\text{CCl}_4$  в результате адсорбции силикагелем 9 ( $d \approx 800$  Å) (1) и силикагелем 5 ( $d \approx 280$  Å) (2). Прерывистая линия —  $[\eta]$  исходного раствора

кривые изменения  $\eta$  — удельной вязкости раствора ПС2 и адсорбции в зависимости от времени. На широкопористом силикагеле  $d_{\text{ср}} = 750 \text{ \AA}$  сразу протекает адсорбция как малых, так и больших молекул, поэтому  $\eta$  уменьшается, и равновесие в системе по  $\eta$  достигается только за 24 суток. Из кинетики адсорбции тем же силикагелем видно, что суммарное адсорбционное равновесие без учета перераспределения макромолекул устанавливается практически за четверо суток.

На рис. 6, а сопоставлена кинетика адсорбции и изменения удельной вязкости раствора при адсорбции ПС2 на образце 5. В первый момент происходит незначительный рост  $\eta$  по сравнению с  $\eta$  исходного раствора. Этот рост обусловлен быстрой диффузией в поры молекул растворителя. Дальнейший монотонный спад  $\eta$  и рост адсорбции для того же силикагеля указывают на медленную преимущественную адсорбцию макромолекул.

На рис. 7 приведено изменение  $[\eta]$  ПС2 в зависимости от времени адсорбции на силикагелях 5 и 9. На более узкопористом силикагеле 5 ( $d \approx 280 \text{ \AA}$ )  $[\eta]$  растет, а следовательно, растет и средний молекулярный вес полимера в объеме раствора. Это вызывается тем, что в порах этого силикагеля адсорбируется преимущественно низкомолекулярная часть макромолекул ПС2. В отличие от этого характеристическая вязкость ПС2 при адсорбции на широкопористом силикагеле 9 ( $d = 800 \text{ \AA}$ ) почти сразу падает, и адсорбционное равновесие устанавливается практически за 3 суток. В данном случае большие макромолекулы ПС2 беспрепятственно адсорбируются на внутренней поверхности этого весьма макропористого силикагеля так же, как и на непористом аэросиле. В результате избирательной адсорбции макромолекул образцом 9 в объеме раствора накапливается низкомолекулярный полистирол, что уменьшает  $[\eta]$  по сравнению с исходным раствором.

### Выводы

1. Адсорбция полистирола на аэросиле и макропористых силикагелях с размерами пор 550—800  $\text{\AA}$  практически одинакова  $\sim 0,9 \text{ mg/m}^2$ .

2. Размер свернутых клубков макромолекул ПС1 и ПС2 в разбавленном растворе  $\text{CCl}_4$  меньше 410  $\text{\AA}$ , но больше 120  $\text{\AA}$ , и в среднем, по-видимому, близок к 300  $\text{\AA}$ . Около 50% клубков всех макромолекул ПС2 в таком растворе имеют поперечник меньше 380  $\text{\AA}$ .

3. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  при адсорбции ПС2 на более узко-пористом силикагеле растет, следовательно, растет и молекулярный вес полимера, остающегося в объеме раствора, за счет адсорбции преимущественно более низкомолекулярной фракции ПС2. Величина  $[\eta]$  при адсорбции на макропористом силикагеле 9 быстро достигает значения  $[\eta]$  равновесного раствора, обедненного высокомолекулярной фракцией полистирола.

Институт физической химии АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jenckel, B. Rumbach, Z. Elektrochem., 55, 612, 1951.
2. H. H. G. Iellink, I. F. Hobden, J. Polymer Sci., 11, 365, 1953.
3. H. H. G. Iellinen, I. F. Hobden, H. L. Northey, J. Polymer Sci., 14, 583, 1954.
4. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 39, 1777, 1965.
5. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 26, 458, 1964.
6. Н. В. Акишинская, Диссертация, 1966.
7. Н. В. Акишинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, В. Е. Рыжкова, Ж. физ. химии, 36, 2277, 1962.

8. Н. В. Акшинская, В. Я. Давыдов, Л. Т. Журавлев, Дж. Кертоиз,  
А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, В. В. Рыбина, Кол-  
лоидн. ж., 26, 529, 1964.  
9. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Коллоидн. ж., 29, 95, 1967.
- 

## ADSORPTION OF POLYSTYRENE ON MACROPOROUS SILICAGELS

*E. K. Bogacheva, A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, Yu. A. El'tekov*

### Summary

Kinetics and equilibrium of absorption of two samples of polystyrene (PS I of molecular weight 43 000 and PS 2 of molecular weight 290 000) from  $\text{CCl}_4$  on nine wide-porous silicagels (s) at 20°C has been studied. Specific surface of silicagels has been determined by BET method using the data on adsorption of benzene and krypton vapour. Curves of distribution of pores on dimensions have been calculated on Kelvin's equation and mercury penetration measurements. Macromolecules of PS 1 and PS2 are quickly sorbed with silicagels with diameter of pores  $d > 500 \text{ \AA}$ . Comparison of absorptions of PS 1 and PS 2 per  $\text{m}^2$  of s surface shows that not all the surface with  $d > 400 \text{ \AA}$  is accessible to PS molecules and diameter of PS coils is more than 120  $\text{\AA}$ . Viscosity of PS 2 solutions during adsorption indicates slow redistribution of the macromolecules depending on structure of s pores.

---