

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХГ

№ 10

1969

УДК 678.01:53:678.746

АДСОРБЦИЯ И ФРОНТАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА МАКРОПОРИСТЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ

*Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Т. Д. Хохлова,
Ю. А. Эльтеков*

Адсорбцию полистирола из растворов широкопористыми адсорбентами изучали в [1, 2]. При этом важную роль играет доступность внутренней поверхности широкопористого адсорбента для макромолекул. Имея набор адсорбатов, молекулы которых обладают различными размерами и формой, можно дифференцировать поры по их размерам и объемам и оценить доступность их внутренней поверхности для молекул разных размеров [3, 4]. И наоборот, зная размеры пор адсорбента, можно выяснить, какие молекулы по геометрическому признаку проникают в его поры, а какие нет. Этот же принцип лежит в основе молекулярно- ситового эффекта [5]. Например, пористые кристаллы цеолита СaX с размерами $\sim 8 \text{ \AA}$ хорошо адсорбируют бензол и 1,3,5-триметилбензол, но не адсорбируют 1,3,5-триэтилбензол. На этом молекулярно-ситовом эффекте основано разделение паров и растворов многих низкомолекулярных веществ по геометрическому признаку [5—7].

Молекулярно-ситовой эффект для макромолекул разного строения на макромолекулярных ситах — широкопористых силикагелях был использован нами в предварительных опытах [8] по фракционированию полистирола в хроматографических колонках. В этих опытах была показана возможность получения фракций полистирола, различающихся по молекулярным массам более чем на порядок. Хроматографическое фракционирование полимеров на адсорбентах разной пористости было также проведено в [9, 10]. В данном сообщении представлены результаты изучения адсорбции полистирола и его фракционирования в хроматографических колонках, наполненных силикагелями с различными размерами пор.

Экспериментальная часть

Макропористые силикагели были получены гидротермальной обработкой [11], условия которой и структурные характеристики образцов приведены в табл. 1. Для устранения нежелательной ультрапористости, возникающей при гидротермальной обработке [11], образцы были прокалены при $900\text{--}1000^\circ$ в течение 20 час. [12]. При этом удельная поверхность (s) более широкопористых образцов значительно сократилась (табл. 1). Величины s образцов 1—3 были определены методом тепловой десорбции, а образцов 4—5 — по изотермам адсорбции паров криптона и бензола. Эффективные диаметры пор и их суммарный объем определяли с помощью ртутного поромера.

Из приведенных на рис. 1 дифференциальных порограмм образцов после прокалывания при $900\text{--}1000^\circ$ видно, что образцы С1-С3 характеризуются довольно узким распределением объема пор (v) по размерам. Общие объемы пор образцов близки и составляют $0,8\text{--}0,9 \text{ cm}^3/\text{г}$.

Электронно-микроскопические снимки показали, что скелет силикагелей С1 и С2 содержит участки сросшихся деформированных глобул. При дальнейшем уменьшении s происходит еще большее срастание частиц, и силикагель С4 с $s = 2 \text{ m}^2/\text{г}$ имеет губчатую структуру [13].

Нефракционированный полистирол со средней молекулярной массой $M = 300\ 000$ был получен полимеризацией стирола в блоке на Кусковском химическом заводе. Кинетику и равновесие адсорбции полистирола из растворов изучали при комнатной температуре с помощью интерферометра ИТР-2.

Таблица 1
Условия синтеза и характеристика образцов силикагелей

№ п/п	Образцы	Условия гидротермальной обработки			Структурные характеристики			
		температура, °С	давление, ат	время, часы	до прокаливания $s, \text{м}^2/\text{г}$	после прокаливания $s, \text{м}^2/\text{г}$	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$d, \text{\AA}^*$
1	C1	250	50	4	50	47	0,87	550
2	C2	280	50	4	30	20	0,82	900
3	C3	320	200	2	16	10	0,83	1500
4	C4	360	280	4	5	~ 2	0,83	4300

* $d, \text{\AA}$ — эффективный диаметр пор в максимуме кривой распределения.

Хроматографию раствора полистирола проводили в стеклянных колонках длиной 300 и диаметром 10 мм. Образцы силикагелей в количестве 10 г с размерами зерен 0,25—0,5 мм смачивали растворителем и вместе с ним переводили в колонку. Раствор полистирола в CCl_4 с концентрацией около 6 мг/г пропускали через колонку сверху со скоростью 5 мл/час. Фракционный хроматографический анализ проводили при комнатной температуре. В отдельных порциях фильтрата определяли концентрацию полистирола и удельную вязкость раствора, как описано в [8].

Результаты и их обсуждение

Измерение кинетики адсорбции полистирола показало, что время достижения адсорбционного равновесия сильно зависит от размеров пор силикагеля. Для образцов с размерами пор $d = 4000 \text{\AA}$ равновесие устанав-

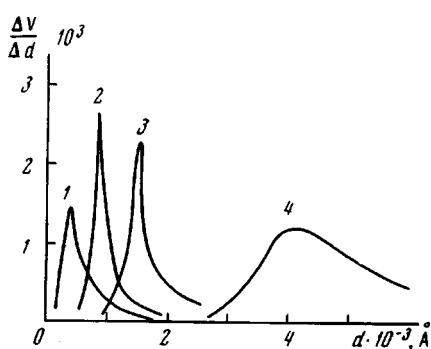


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объема пор макропористых силикагелей по их эффективным диаметрам. Здесь и на рис. 2—5 номера у кривых соответствуют образцам в табл. 1

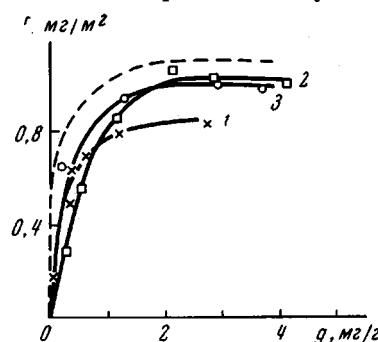


Рис. 2. Изотермы адсорбции полистирола из растворов в CCl_4 макропористыми силикагелями с разными размерами пор

ливалось за 1 час. В случае образца с диаметром пор 550 Å равновесие не достигалось даже за сутки.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции полистирола из растворов в CCl_4 на силикагелях C1—C3, определенные после выдерживания в течение нескольких суток. Эти изотермы близки к изотерме адсорбции на непористом аэросиле (пунктирная кривая), что указывает на практически

полную доступность всей поверхности этих силикагелей для макромолекул полистирола. Изотермы адсорбции полистирола на силикагеле С1 с меньшими размерами пор в области равновесных концентраций ($g = 1-3 \text{ mg/g}$) располагаются ниже соответствующих изотерм для образцов С2 и С3, так как в этом случае адсорбция замедлена, а большие макромолекулы вообще не могут проникнуть в поры этого образца.

Характер хроматограмм, выражающих зависимость концентрации полистирола в отдельных пробах фильтрата g от объема вытекшего фильтрата v (рис. 3) зависит от размеров пор силикагеля. Для наиболее широком-

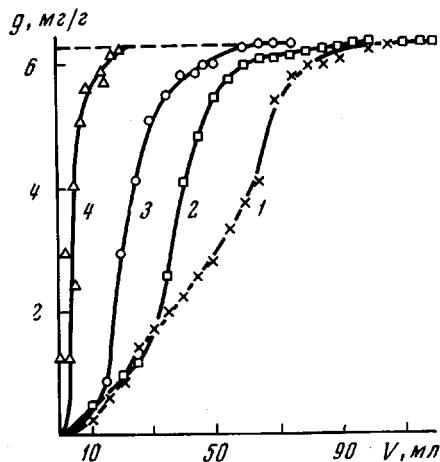


Рис. 3. Фронтальные хроматограммы раствора полистирола с концентрацией $g \approx 6 \text{ mg/g}$ на колонках с макропористыми силикагелями С1—С4

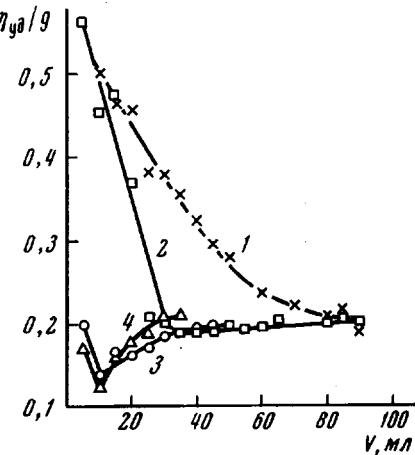


Рис. 4. Изменение приведенной вязкости раствора полистирола при его фильтрации через колонки с макропористыми силикагелями С1—С4

пористых образцов характерен резкий рост концентрации на выходной кривой, для менее широкопористых силикагелей наблюдается значительное размытие фронта. Особенно резкое размытие наблюдается для образца С1, который характеризуется более узкими порами в ряду исследованных силикагелей. При заданной скорости фильтрации время до выхода начальной концентрации раствора определяется размерами пор и удельной поверхностью силикагелей. Для наиболее широкопористого образца это время равно 3 час., а для наиболее тонкопористого С1 — 18 час.

В табл. 2 приведены результаты хроматографического фракционирования полистирола в колонках, наполненных четырьмя различными макропористыми силикагелями.

Таблица 2
Фронтальная хроматография раствора полистирола с $M \approx 300\,000$ на макропористых силикагелях со средним диаметром пор
(Количество полимера m молекулярной массы в порциях фильтрата по 5 см^3)

Порции фильтрата, №	С1, $d = 550 \text{ \AA}$		С2, $d = 900 \text{ \AA}$		С3, $d = 1500 \text{ \AA}$		С4, $d = 4300 \text{ \AA}$	
	m, mg	$M \cdot 10^{-3}$	m, mg	$M \cdot 10^{-3}$	m, mg	$M \cdot 10^{-3}$	m, mg	$M \cdot 10^{-3}$
1	8	1200	15	900	5	170	3	110
2	15	1900	7,4	900	8	200	10	150
3	15	850	10	1130	10	210	24	170
4	13	600	12	830	24	220	40	210
5	21	500	20	350	36	240	42	230
6	25	470	30	290	45	280	45	270
7	32	410	45	250	43	290	48	280
8	40	370	45	240	50	300	50	290

Хроматограммы приведенной вязкости η / g (рис. 4) еще более различны по форме. В случае широкопористых силикагелей значения η / g почти нигде не превышают 0,2, и хроматограммы характеризуются минимумом при $v \approx 10 \text{ мл}$, после чего в случае образцов С3 и С4 приведенная вязкость растет и достигает постоянного значения после вытекания 40 мл фильтрата. В случае наименее широкопористого образца С1 значение η / g

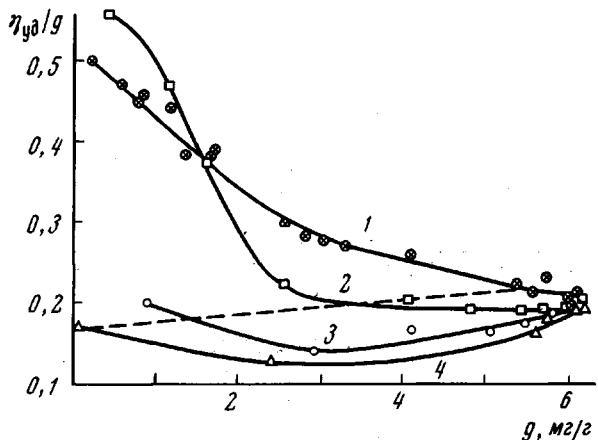


Рис. 5. Изменение приведенной вязкости раствора полистирола в результате его адсорбции в зависимости от концентрации полистирола в пробах фильтрата, вытекшего из колонок с макропористыми силикагелями С1 — С4. Пунктиром обозначен рост удельной вязкости η раствора исходного полистирола по мере увеличения его концентрации g

вначале падает приблизительно линейно, а затем монотонно приближается к значению $\eta / g = 0,2$, не проходя через минимум. В случае образца С2 хроматограмма имеет промежуточный характер.

На основании этих хроматограмм можно сделать качественный вывод о том, что образцы С3 и С4 адсорбируют преимущественно большие макромолекулы, а образцы С1 и С2, по крайней мере в первый период, адсорбируют преимущественно макромолекулы малых размеров. Более четко это выявляется при сопоставлении изменения η / g с ростом концентрации раствора (g) при хроматографии с соответствующим изменением для растворов полимера без адсорбции, т. е. в отсутствие адсорбента (рис. 5). Это сопоставление показывает, что более узкопористые силикагели проявляют резко выраженное молекулярно-ситовое действие. В данных условиях эти силикагели способны адсорбировать лишь малые макромолекулы, в результате чего значение η / g вытекающего раствора остается повышенным, пока концентрация полистирола в фильтрате не достигнет значений, близких к концентрации исходного раствора. Образцы широкопористых силикагелей лишь в начальный момент преимущественно адсорбируют малые макромолекулы. Затем эти макромолекулы быстро вытесняются более крупными макромолекулами, и в результате фильтрат обогащается низкомолекулярной фракцией полистирола. По мере увеличения концентрации полистирола избирательная адсорбция крупных молекул на поверхности силикагеля ослабевает, и распределение макромолекул в фильтрате также приближается к его распределению в исходном полимере.

Таким образом, при фронтальной хроматографии раствора полистирола на макропористых силикагелях происходит фракционирование макромолекул, причем характер фракционирования зависит от размеров пор силикагеля и внутридиффузных параметров процесса.

Для оценки средней молекулярной массы выделенных фракций полистирола использовали соотношение [14]:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полистирола, K и α — коэффициенты, характерные для данного диапазона молекулярных масс, температуры и растворителя. В наших расчетах принималось $\alpha = 0,72$ [15]. В этом случае молекулярная масса полученной фракции i

$$M_i = M_0 ([\eta]_i / [\eta]_0)^{1/\alpha}, \quad (2)$$

причем индекс 0 относится к исходному полимеру. Значение $[\eta]_i$ вычисляли из измерений удельной вязкости раствора полистирола. При этом предполагалось, что зависимости приведенной вязкости η / g от концентрации раствора g линейны и параллельны для данных интервалов g и M . В этом случае

$$\eta_i/g_i = [\eta]_i + \frac{\eta_0/g_0 - [\eta]_0}{g_0} g_i = [\eta]_i + bg_i, \quad (3)$$

где

$$b = \frac{\eta_0/g_0 - [\eta]_0}{g_0};$$

индексы $i, 0$ — относятся к фракционированному и исходному раствору полимера, соответственно. Если выбрать $g_0 = 1 \text{ mg}/\text{г}$, то

$$b = \eta_0 g=1 - [\eta]_0 \approx 0,008, \text{ а } M_i = M_0 ([\eta]_0)^{-1/\alpha} (\eta_i/g_i - bg_i)^{1/\alpha} \quad (4)$$

Как видно из табл. 2, при таком хроматографировании широкопористые силикагели пропускают в фильтрат преимущественно низкомолекулярную фракцию, а узкопористые — высокомолекулярную.

Таблица 3

Количество и молекулярная масса фракций полистирола, десорбированного из хроматографических колонок

Силикагели	Размер пор $d, \text{ \AA}$	Количество адсорбированного полистирола, mg	Средняя молекулярная масса
C3	1500	255	385 000
C2	900	333	230 000
C1	550	980	1125 000

сскую вязкость раствора десорбированной фракции в CCl_4 , а отсюда и \bar{M} — среднюю молекулярную массу полимера (табл. 3).

Наиболее резкое изменение молекулярной массы десорбированного полистирола наблюдается при хроматографировании на образцах C3 и C1.

Таким образом, из полученных данных следует, что хроматографирование раствора полистирола макропористыми силикагелями определяется в основном структурой пор адсорбента. Фракционирование полимера на основе молекулярно-ситового действия наблюдается на более тонкопористых образцах C2 и C1. В случае образцов C3 и C4, поры которых доступны для всех фракций полимера, происходит преимущественная адсорбция макромолекул наибольшего размера.

Авторы благодарят Ю. С. Никитина и Т. Б. Гаврилову за предоставленные образцы силикагеля.

Выводы

1. На образцах макропористых силикагелей с размерами пор от 500 до 5000 Å определены изотермы адсорбции полистирола из разбавленных растворов в CCl_4 . При размерах пор около 1000 Å и больше изотермы

адсорбции (в расчете на единицу поверхности) близки к изотермам на непористом аэросиле; при размере пор около 500 Å адсорбция протекает очень медленно и не достигает этого значения.

2. Проведено хроматографическое исследование растворов полистирола фронтальным методом. При этом происходит фракционирование полистирола. Тонкопористые силикагели задерживают преимущественно макромолекулы меньшего размера, а широкопористые — более тяжелые макромолекулы. Получены фракции полистирола с молекулярными массами от 150 000 до 1 200 000.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 39, 1777, 1965.
2. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, Высокомолек. соед., A10, 574, 1968.
3. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Acta Physicochim. URSS, 4, 647, 1936.
4. А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 45, 257, 1944. А. В. Киселев, М. Г. Терехова, О. М. Джигит, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 22, 107, 1948.
5. R. M. Waggeг, Non-Stiochiometric Compounds, Ed. Y. Mandelcorn. Academic Press, N. Y., 1963, 309.
6. C. F. Spengel, J. Chromatogr., 11, 108, 1963; G. G. Minkoff, R. H. Duffett, Brit. Petrol. Magazin, 13, 16, 1964.
7. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Л. Ф. Павлова, Кинетика и катализ, 3, 445, 1962.
8. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Докл. АН СССР, 180, 854, 1968.
9. D. MacCollum, Makromolek. Chem., 100, 117, 1967.
10. H. W. Kohlschütter, K. Unger, K. Vogel, Makromolek. Chem., 93, 1, 1966; Z. Naturforsch., 226, 8, 1967.
11. Н. В. Аксинская, В. Е. Безногова, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии, 36, 2277, 1962.
12. Н. В. Аксинская, В. Я. Давыдов, Л. Т. Журавлев, Дж. Кертойз, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, В. В. Рыбина, Коллоидн. ж., 28, 529, 1964.
13. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Коллоидн. ж., 29, 95, 1967.
14. R. Houwink, J. prakt. Chem., 157, 45, 1940; P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc., 65, 372, 1943.
15. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханова, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.

ADSORPTION AND FRONTAL CHROMATOGRAPHY OF POLYSTYRENE SOLUTIONS WITH MACROPOROUS SILICAGELS

E. K. Bogacheva, A. V. Kiselev, T. D. Khokhlova, Yu. A. El'tekov

Summary

Isotherms of polystyrene (PS) sorption from solutions in CCl_4 on macroporous silicagels with dimensions of pores from 500 to 5000 Å have been determined. When pores are of about 1000 Å or more sorption isotherms are close to ones on nonporous aerosil. Frontal chromatography of PS solutions results in fractionation. Fine-pore silicagels retain smaller macromolecules, wide-porous the larger ones. Using the sieves for macromolecules PS fractions with molecular weights from 150 000 to 1 200 000 have been obtained.