

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541(64+183):661.183.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ И РАВНОВЕСИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МАКРОПОРИСТЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ

E. K. Богачева, Ю. А. Эльтеков

Изучена кинетика адсорбции полидисперсного полистирола ($M = 300\ 000$) из растворов в CCl_4 макропористыми силикагелями при 20, 50 и 80° . Показано, что скорость диффузии макромолекул полистирола со средним молекулярным весом 300 000 резко падает, если попеченик клубков макромолекул становится близким к диаметру пор силикагелей. С ростом температуры скорость диффузии макромолекул полистирола в поры силикагелей резко возрастает вследствие повышенной сегментальной подвижности макромолекул. Установлено, что с ростом температуры и размеров пор адсорбента возрастает доля доступной для адсорбции макромолекул полистирола ($M = 300\ 000$) поверхности вследствие повышения подвижности цепи макромолекул и ослабления энергии адсорбции растворителя.

Изменение температуры в адсорбционной системе полимер — растворитель — наполнитель может существенным образом влиять на равновесие адсорбции [1—8]. По-видимому, это влияние с ростом температуры обусловлено в основном ослаблением адсорбционных связей полимер — наполнитель и растворитель — наполнитель и изменением конформации макромолекул полимера в растворе. Однако объяснение этого влияния еще не найдено. Для различных систем доминирующим может быть какой-либо один фактор, поэтому для некоторых систем наблюдается типичное для адсорбционных процессов уменьшение адсорбции с повышением температуры. Отмечалось возрастание адсорбции с ростом температуры [1, 4—6] в отличие от характерного для физической адсорбции газов и адсорбции из растворов обычных молекул при неограниченной взаимной растворимости компонентов, когда адсорбция обычно понижается с ростом температуры.

Было показано, в частности, что адсорбция полиметилакрилата из раствора в толуоле на порошке алюминия, песке и стекловолокне увеличивается с ростом температуры. Однако адсорбция поливинилхлорида из того же растворителя на тех же адсорбентах падает с повышением температуры, а адсорбция полистирола в аналогичных условиях практически независима от температуры [1].

Было найдено возрастание с ростом температуры адсорбции полистирола из плохого растворителя. Это объяснялось ростом размеров вторичных образований — пачек макромолекул и ослаблением взаимодействия между этими пачками [4—6]. По мнению авторов, повышение температуры в этом случае вызывает нарушение структуры раствора и усиление перехода на поверхность не отдельных макромолекул, а их пачек. Увеличение адсорбции полиметилакрилата из разбавленных водных растворов на окиси алюминия с ростом температуры приписывалось уменьшению второго вирительного коэффициента, т. е. уменьшению взаимодействия макромолекул

с растворителем [7]. При этом происходит уменьшение размеров макромолекулярных клубков. Переход этих клубков на поверхность приводит к увеличению адсорбции.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния температуры на кинетику и равновесие адсорбции полистирола (ПС) из растворов в CCl_4 , однородно-пористыми силикагелями, отличающимися размерами пор.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали образцы силикагелей, структурные характеристики которых приведены в таблице.

Удельную поверхность s вычисляли методом БЭТ по адсорбции паров криптона при -196° . Объем пор V_s вычисляли из предельной величины адсорбции паров бензола, а преимущественный диаметр пор d – из десорбционных изотерм адсорбции паров бензола по уравнению Кельвина. Образцы перед опытами прогревали в сушильном шкафу при 200° . Для адсорбционных исследований использовали нефракционированный полидисперсный ПС с $M=300\,000$, полученный полимеризацией в блоке. Растворителем служил CCl_4 . Измерение кинетики и равновесия адсорбции ПС проводили по методике [8]. Перемешивание производили в терmostатированном аппарате. Величину гиббсовской адсорбции Γ вычисляли по изменению концентрации полимера в результате адсорбции с использованием формулы

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c) m_p}{m_a S}, \quad (1)$$

где c_0 и c – концентрации растворов ПС в CCl_4 до и после адсорбции, мг/л ; m_p и m_a – количества взятого раствора ПС и адсорбента, г .

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что для С1 обнаруживается отрицательная адсорбция ПС в первые минуты процесса как при 20° , так и при 80° . В случае С2 небольшая отрицательная адсорбция проявляется при 20° . Отрицательная адсорбция на первой стадии процесса обусловлена быстрой диффузией в поры силикагеля молекул растворителя, которые в последующие моменты вытесняются малыми макромолекулами ПС. Характерно, что повышение температуры ускоряет процесс вытеснения молекул растворителя молекулами полимера. Однако величины адсорбции ПС образцом С1 (за 4 часа) все еще остаются небольшими ($\sim 0,01 \text{ мг/м}^2$). В случае С8 адсорбционное равновесие при 20° , 50° и 80° устанавливается быстро. При 80° для С8 адсорбционное равновесие достигается уже за 1 час; увеличение адсорбции ПС образцом С8 с ростом температуры обусловлено, очевидно, в основном ослаблением адсорбции растворителя.

«Предельные» величины адсорбции Γ_∞ ПС из растворов в CCl_4 на изученных образцах соответствуют двухнедельному перемешиванию суспензии 0,5%-ного раствора ПС с 0,5 г адсорбента (таблица). Для широкопористых образцов значения Γ_∞ можно считать равновесными.

С увеличением температуры величины Γ_∞ возрастают для С4 и С5 в два-три раза, а для С7 и С8 повышение температуры практически не влияет на значение Γ_∞ .

Значения относительной адсорбции Γ/Γ_∞ при времени контакта $\tau=1$ час, а также величины $\tau_{0,5}$, соответствующие времени, за которое достигается адсорбция, равная половине предельной (равновесной) величины, показывают существенное влияние размеров пор и температуры на кинетику адсорбции (таблица). Вычисленные эффективные коэффициенты внутренней диффузии [9] макромолекул ПС в поры силикагеля

$$D=0,049R^2\tau_{0,5}^{-1} \quad (2)$$

(R – радиус зерна силикагеля, равен 4,5 мм) изменяются в зависимости от размеров пор более чем в 200 раз при 20° .

Характеристики силикагелей и параметры адсорбции ПС

Образец	d, Å	V_s , мл/г	s , $\text{м}^2/\text{г}$	20°					50°					80°			
				Γ_∞ , $\text{мг}/\text{м}^2$	Γ/Γ_∞ , $\tau = 1$ час	$\tau_{0.5}$, часы	$D \cdot 10^{-8}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	s'/s	Γ_∞ , $\text{мг}/\text{м}^2$	Γ/Γ_∞ , $\tau = 1$ час	$\tau_{0.5}$, часы	$D \cdot 10^{-8}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	s'/s	Γ_∞ , $\text{мг}/\text{м}^2$	Γ/Γ_∞ , $\tau = 1$ час	$\tau_{0.5}$, часы	$D \cdot 10^{-8}$, $\text{см}^2/\text{сек}$
C1	70	0,92	520	—	—	—	—	—	—	—	4-	—	—	—	—	—	—
C2	100	0,97	380	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	0,13	—	—	—	—
C3	140	1,19	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C4	220	0,93	130	0,17	0,13	132	0,2	—	0,20	0,33	24	11	—	0,30	0,31	24	11
C5	280	0,79	120	0,15	0,12	24	11	0,40	0,35	0,21	24	11	0,64	0,40	0,26	3,6	75
C6	410	1,06	95	0,40	0,19	24	11	—	0,50	0,24	4	69	—	0,60	0,47	1,9	140
C7	550	0,87	50	0,83	0,42	16,5	170	0,82	0,85	0,58	0,7	410	0,93	0,88	0,60	0,4	660
C8	800	0,68	24	0,84	0,51	0,7	410	—	0,85	0,60	0,7	410	—	0,90	0,96	0,1	1600

—*

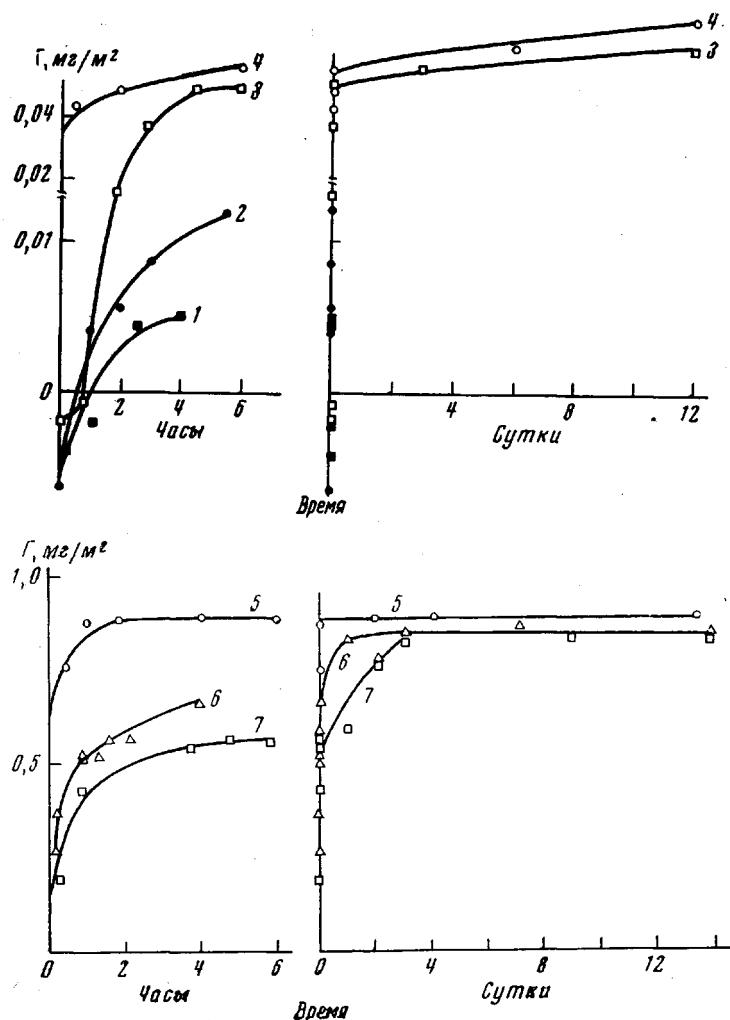


Рис. 1. Кинетика адсорбции ПС из растворов в CCl_4 силикагелями С1 (1, 2); С2 (3, 4) и С8 (5–7) при 80° (1, 3, 5); 50° (6) и 20° (2, 4, 7)

С повышением температуры значение D возрастает, причем для С6 при изменении температуры от 20° до 80° D увеличивается на порядок.

Резкий рост зависимости $\tau_{0.5}$ от размеров пор силикагелей при 20° и $d=220 \text{ \AA}$ указывает на весьма замедленную диффузию макромолекул ПС в поры вследствие близости размера макромолекул и входных окон в поры (рис. 2). Размер свернутых клубков макромолекул ПС в разбавленном растворе CCl_4 близок к 300 \AA , так как такие глобулы достаточно легко проникают в поры силикагеля с отверстиями больше 400 \AA и лишь с трудом — в поры силикагеля с отверстиями меньше 250 \AA [7]. Значение D макромолекул ПС в поры 200 \AA на три порядка меньше значения D для диффузии в широкие поры (500 — 800 \AA).

Из рис. 3 видно, что величина равновесной адсорбции растет с увеличением температуры для всех трех образцов. Особенно сильное абсолютное возрастание адсорбции ПС при 50° наблюдается для С5. С ростом температуры физическая адсорбция молекул растворителя ослабляется сильнее, чем адсорбция макромолекул полимера. Это приводит к повышению адсорбции ПС. Этот факт обусловлен тем, что макромолекулы становятся более подвижными, быстрее дифундируют в поры адсорбента и вытесняют

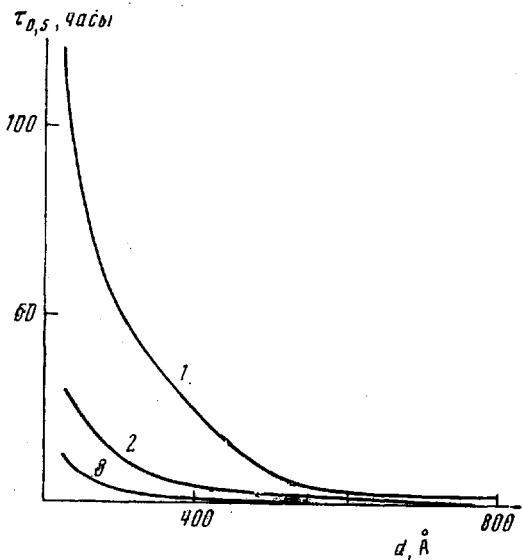


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $t_{0.5}$ от d при 20 (1); 50 (2) и 80° (3)

Рис. 3. Изотермы адсорбции ПС из растворов в CCl_4 силикагелями С7 (1, 2); С5 (3, 4) и С2 (5, 6) при 50 (1, 3, 5) и 20° (2, 4, 6)

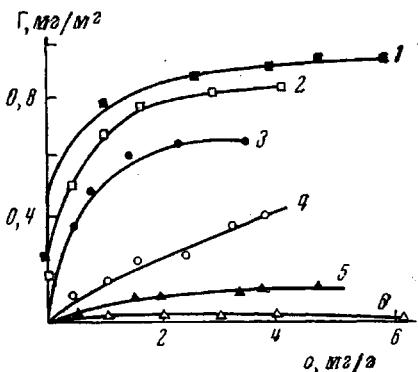


Рис. 3

оттуда молекулы растворителя, так что величины адсорбции приближаются к равновесным. Поэтому с ростом температуры повышается доля доступной поверхности пористых кремнеземов. С увеличением среднего диаметра пор силикагелей величина доступной их поверхности s' , определенной по адсорбции ПС при 20°, увеличивается (таблица). Естественно, что для С2 доля доступной для макромолекул ПС поверхности s'/s составляет несколько процентов. Для С7 почти вся внутренняя поверхность доступна для адсорбции макромолекул полимера при 50°. Отношение доступной поверхности, определенной по адсорбции макромолекул ПС, к поверхности, определенной по низкотемпературной адсорбции азота с применением метода БЭТ, с увеличением температуры адсорбции сильно возрастает, особенно для С2.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jenckel, B. Rumbach, Z. Elektrochem., 55, 612, 1951.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, В. П. Максимова, Высокомолек. соед., 2, 1569, 1960.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 217, 1965.
5. М. Н. Солтыс, И. И. Малеев, Т. М. Полонский, И. М. Никитюк, Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970.
6. Т. М. Полонский, М. Н. Солтыс, И. И. Малеев, Вестник Львовского ун-та, серия химич., вып. 9, 1966.
7. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, Высокомолек. соед., А10, 576, 1968.
8. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 26, 458, 1964.
9. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, London, 1956.