

4. Толчинский Ю. И., Пацурия М. М. // Тез. докл. V Моск. конф. молодых ученых НИФХИ им. Л. Я. Карпова. М., 1976. С. 11.
5. Кабачий Ю. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 888.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова
Российской Академии наук, Москва

Поступила в редакцию
23.05.91

T. V. Shehors, Yu. I. Tolchinskii, Yu. A. Kabachii,
E. Yu. Gerner, D. G. Val'kovskii

PLANT AND TECHNIQUE FOR THE STUDY OF THERMOCHEMICAL
TRANSFORMATIONS OF POLYMERS AND LOW-MOLECULAR
COMPOUNDS USING GASOCHROMATOGRAPHIC ANALYSIS
OF PYROLYSIS PRODUCTS

Summary

On the base of the laboratory complect of blocks for catalysts testing and commercial chromatographs the plant has been created and technique of the thermochemical studies of various substances has been worked out. For some oligomers not sublimated under pyrolysis and polymers the possibility of the complete quantitative and qualitative analysis of gaseous and liquid volatile degradation products in the same testing is shown.

УДК 541.64:542.92

© 1992 г. Е. В. Чубарова, Н. Н. Сударева, В. В. Нестеров

ДЕСТРУКЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИСТИРОЛА
НА СТЕКЛЯННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ В УСЛОВИЯХ
ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При перемешивании над мембраной разбавленного раствора высокомолекулярного (10^7) ПС образуется приповерхностный слой повышенной концентрации («поляризационный слой»), в котором макромолекулы взаимно переплетены. Взаимодействие поляризационного слоя с поверхностью мембранны («эффект торможения») препятствует свободному распутыванию цепей. Последнее, в случае наличия вблизи поверхности градиента скорости, приводит к деструкции части макромолекул.

Экспериментальное изучение деструкции высокомолекулярного ПС в условиях эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) при использовании в качестве сорбентов макропористых стекол (МПС) обнаружило весьма сильную зависимость степени (или индекса) деструкции I от размера пор МПС. По определению $I = \bar{M}_{n0}/\bar{M}_n - 1$, где \bar{M}_{n0} – среднечисленная ММ исходного образца, а \bar{M}_n – среднечисленная ММ деструктированного образца [1]. Оказалось, что чем меньше размер пор, тем сильнее происходит деструкция ПС в условиях ЭЖХ. Размер макромолекул используемого в экспериментах ПС с $\bar{M}_w \sim 10^7$ составлял ~ 2000 Å. Наибольшую степень деструкции наблюдали на МПС с диаметром пор 250 Å (из исследованных 4000, 1150 и 250 Å). Для выяснения механизма деструкции были поставлены более простые, чем ЭЖХ, модельные эксперименты с использованием пористых стеклянных мембран. Использовали макропористые стеклянные мембранны со средними радиусами пор $d = 5800, 2860$ и 1100 Å. Толщина мембран ~ 100 мкм, их наружный диаметр 25 мм, пористость 0,60–0,67 (т. е. объем пор 0,7–0,9 см³/г). Мембранны помещали в стандартную ультрафильтрационную ячейку типа ФМ-02 из фторопласта, фильтруемый раствор в которой можно перемешивать с помощью магнитной мешалки. Интенсивность перемешивания 400 об/мин.

Таблица 1

Рассчитанные молекулярные характеристики и индексы деструкции образцов в мембранных экспериментах без фильтрации

Средний диаметр пор мембраны, Å	Время перемешивания, ч	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	I	Примечания
-	-	11,18	7,64	1,47	-	Исходный раствор ПС
5800	1	10,10	7,58	1,33	0,01	Перемешивание над мембранами
	2	7,72	4,19	1,84	0,82	
1100	1	11,52	7,40	1,56	0,03	То же
	2	10,99	6,89	1,60	0,11	
-	1	10,44	7,14	1,46	0,07	Перемешивание над фторопластовой пленкой
	2	8,54	6,04	1,42	0,27	

Эксперименты проводили с растворами ПС, молекулярные характеристики которого приведены в табл. 1. Концентрация ПС в растворе в ТГФ $c < 0,5$ мг/мл, исходный объем пробы в ячейке ~8 мл.

При отсутствии ультрафильтрации раствор ПС перемешивали без избыточного давления в ультрафильтрационной ячейке над мембранами с $d = 5800$ Å и 1100 Å и над фторопластовой пленкой в течение 1 и 2 ч. Через указанные интервалы времени растворы отбирали и определяли ММР образца ПС с помощью ЭЖХ [1]. Ультрафильтрацию растворов ПС проводили в условиях наличия избыточного (0,5 или 1,0 атм) давления через мембранны с $d = 2380$, 2860 и 1100 Å. Половину исходного объема фильтровали через мембранны. Продолжительность фильтрации во всех случаях <30 мин. ММР фильтратов и оставшихся над мембраной концентратов также определяли с помощью ЭЖХ на известной хроматографической системе [1]. Деструкцию оценивали по индексу I .

В табл. 1 приведены расчетные I , средние ММ и полидисперсности проанализированных образцов. Видно наличие заметной деструкции макромолекул ПС при достаточном (2 ч) времени перемешивания разбавленного раствора (в нашем случае $[\eta] \approx 0,6$).

Бюке [2] теоретически рассмотрел возможность разрушения полимерной молекулы при перемешивании расплавов, когда взаимное перепутывание цепей при наличии градиента сдвига оказывается достаточным условием разрыва. В работе [3] было показано, что деструкция полимера может происходить и в разбавленных растворах при интенсивном перемешивании их в лабораторных гомогенизаторах с использованием мешалки с заостренными лопастями. Авторы работы [4] непосредственно наблюдали образование активных радикалов при разрыве цепей и установили, в частности, что деструкция увеличивается с разбавлением перемешиваемых растворов. Усиление деструкции при разбавлении растворов наблюдалось при протекании растворов высокомолекулярного полиакриламида через слой стеклянных шариков [5]. И наконец, такой же результат получен недавно [6] при фракционировании высокомолекулярного ПС ($\bar{M}_w \sim 10^7$) в потоке в термическом поле.

В использованной ультрафильтрационной ячейке мешалкой служил горизонтально расположенный цилиндр с закругленными торцами длиной, приблизительно равной диаметру ячейки. Расстояние от подложки до цилиндра составляло ~1,5 см. Считается, что такая конструкция должна препятствовать образованию поляризационного слоя над мембраной и способствовать равномерному распределению полимера в объеме. Меньшие на 2 порядка, чем в работах [3, 4], скорости вращения и округленная форма мешалки не дают оснований предполагать существование в нашей системе областей с высокими градиентами скорости вблизи лопастей мешалки, являющимися, как следует из работ [3, 4], причиной деструкции макромолекул. Тем не менее деструкция происходила и в нашей системе.

На рис. 1 представлены ММР, полученные после перемешивания растворов исходного ПС над мембранами с разным размером пор в течение 2 ч. Видно, что ММР зависит от типа мембраны. Можно предположить, что взаимодействие макромолекул с поверхностью, над которой раствор перемешивается, играет определяющую роль, так как все остальные условия эксперимента (скорость вращения мешалки, концентрация раствора, объем пробы) оставались неизменными. При перемешивании раствора над мембраной с диаметром пор ~5800 Å, большим, чем средний размер макромолекул (~2000 Å), степень деструкции наибольшая, образуются как крупные

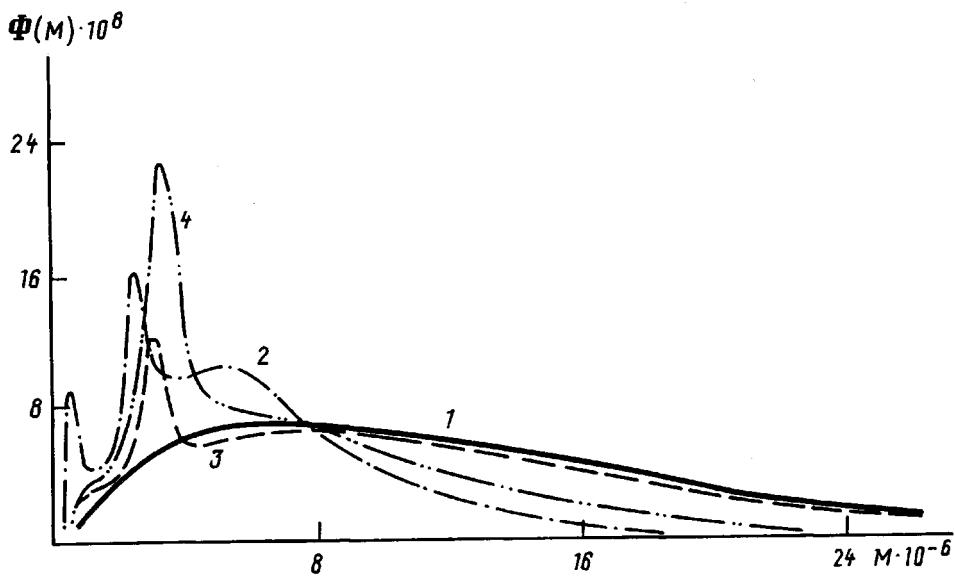


Рис. 1. Сравнительные ММР растворов ПС с $M \sim 10^7$, полученные после перемешивания в течение 2 ч над мембранными с разными размерами пор. 1 — ММР исходного ПС; 2, 3 — мембрана с $d=5800$ (2) и 1100 Å (3); 4 — фторопластовая пленка

фрагменты ($M \sim 5 \cdot 10^6$), так и мелкие ($M \sim 2,5 \cdot 10^6$ и $M < 10^6$). При этом деструктируют макромолекулы, начиная с самых высоких ММ до $M \sim 8 \cdot 10^6$ (рис. 1, кривая 2). При перемешивании над мембранный с диаметром пор ~ 1100 Å, меньшим, чем средний размер макромолекул, крупных фрагментов не образуется, а степень деструкции и доля деструктировавших макромолекул гораздо меньше, чем в первом случае (кривая 3). Для фторопластовой пленки (кривая 4) картина представляется промежуточной по отношению к двум мембранам из МПС. Можно предположить, что дефекты на поверхности фторопластовой пленки, наличие которых, как и возможное наличие сквозных микропор, было доказано при измерении механических и электрических характеристик [7], имеют промежуточные по отношению к порам МПС размеры.

Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом. Экспериментально и теоретически доказано, что воздействие негомогенных гидродинамических полей на макромолекулы в растворе приводит к их неравномерному распределению в объеме раствора. Так, при течении разбавленного раствора вблизи искривленной поверхности возникает диффузионный поток макромолекул в направлении к центру кривизны. Это способствует, например, образованию гелеобразного слоя на поверхности внутреннего вращающегося цилиндра в системе из двух коаксиальных цилиндров [8, 9]. В хроматографическом эксперименте при прохождении пробы через слой частиц сорбента, обладающего огромным количеством центров кривизны, макромолекулы концентрируются вблизи поверхности частиц, что, в частности, приводит к зависимости коэффициента распределения от скорости элюирования [10]. При течении же растворов полимера через длинные и узкие капилляры макромолекулы дифундируют к центру капилляра [11, 12]. Следует отметить, что эти эффекты тем сильнее проявляются, чем выше ММ макромолекул.

При перемешивании растворов полимеров в ультрафильтрационной ячейке образуется негомогенное гидродинамическое поле, которое должно способствовать концентрированию макромолекул в определенной области. Точно смоделировать гидродинамическое поле в реальной ультрафильтрационной ячейке весьма сложно. Однако экспериментально наблюдаемая зависимость степени деструкции от размера пор мембран указывает на то, что слой повышенной концентрации макромолекул образуется вблизи поверхности мембранны. Другими словами, перемешивание раствора высокомолекулярного полимера в ультрафильтрационной ячейке в течение достаточно длительного времени обуславливает образование поляризационного слоя.

Реализовать прямой эксперимент по обнаружению приповерхностного слоя повышенной концентрации сложно, поскольку после остановки мешалки концентрация раствора полимера быстро выравнивается по объему ячейки. Специально поставленный опыт по перемешиванию суспензии красителя (в течение 2 ч), а затем фильтрации его при использовании небольшого избыточного давления, показал (рис. 2), что область преимущественного концентрирования существует и находится в централь-

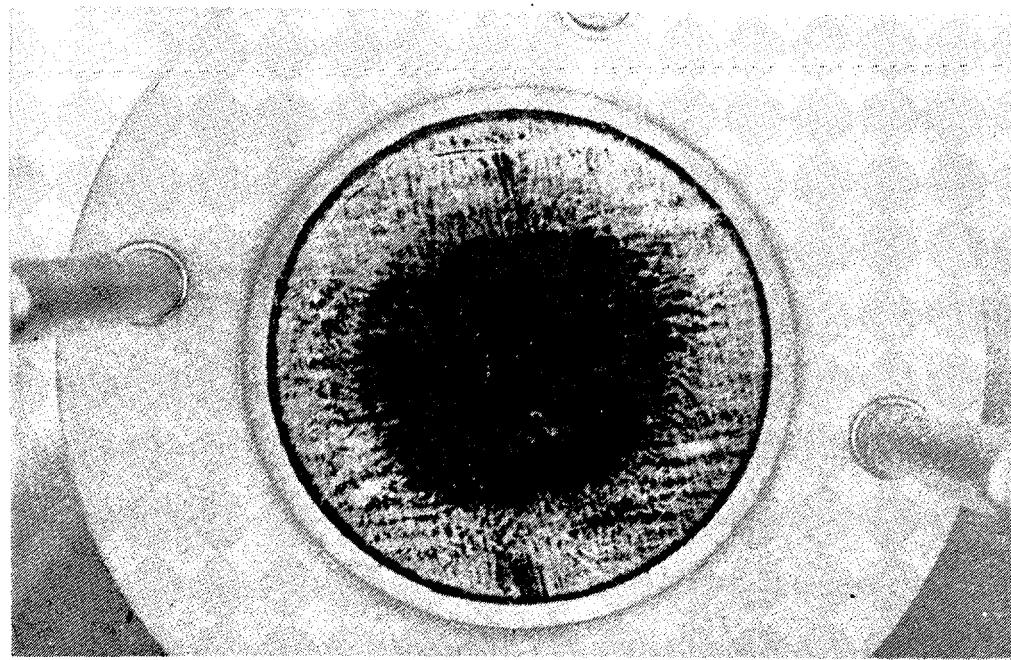


Рис. 2. Фотография мембраны после фильтрации через нее суспензии красителя

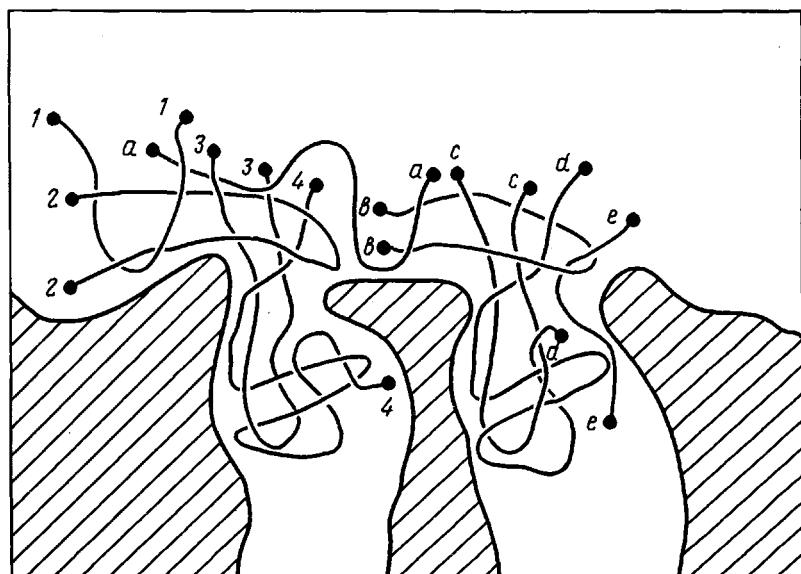


Рис. 3. Схема образования поляризационного слоя согласно модели петельного перепутывания макромолекулярных цепей [13]

ной части поверхности мембранны (неравномерное окрашивание мембранны на фотографии).

В слое повышенной концентрации происходит взаимное перепутывание макромолекулярных цепей. Поверхность мембранны «тормозит» и удерживает этот слой вследствие взаимодействия макромолекул с порами мембранны (в результате, например, диффузии свободных концов или петель полимерных цепей в поры) (рис. 3). Согласно модели петельного перепутывания макромолекулярных цепей [13], тормозящая поверхность препятствует свободному (без разрывов) распутыванию цепей при приложении внешнего растягивающего воздействия. В нашем случае таким внешним

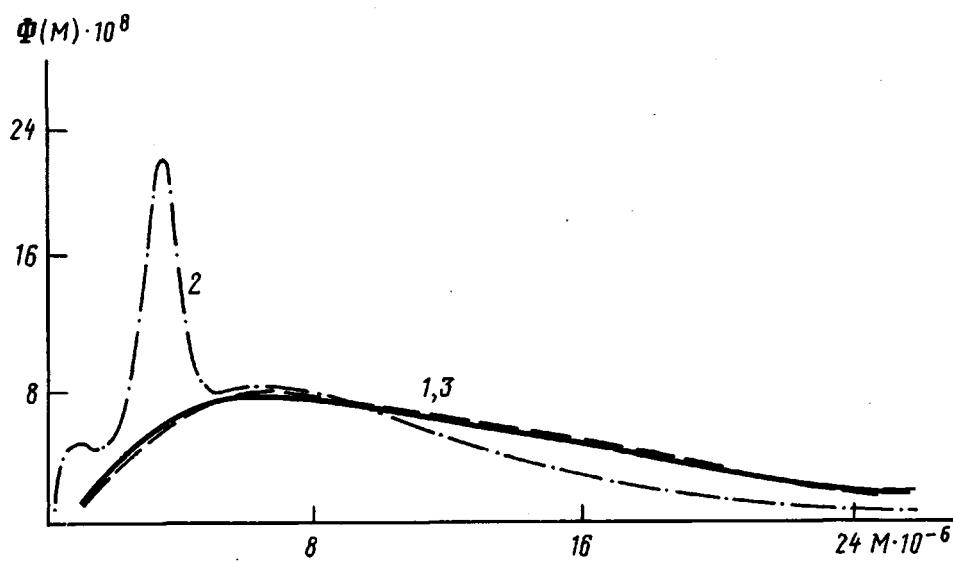


Рис. 4. Сравнительные ММР фильтратов раствора ПС с $M \sim 10^7$ для мембран с разными размерами пор. 1 — ММР исходного ПС; 2, 3 — мембрана с $d = 1100$ (2) и 2860 \AA (3)

воздействием является градиент скорости при перемешивании. Ясно, что степень деструкции макромолекул будет зависеть как от свойств тормозящей поверхности (мембранны), так и от градиента скорости. При отсутствии потока через мембрану очевидно, что из-за стерических препятствий диффузионное проникновение больше в поры, размер которых соизмерим с размером макромолекул или превышает их. Следовательно, для относительно больших пор эффект торможения проявляется сильнее, что при одних и тех же градиентах скорости приводит к большей степени деструкции.

Образованием зон повышенной концентрации можно объяснить факт увеличения деструкции с уменьшением концентрации перемешиваемого раствора [4]. При перемешивании могут разрушаться как макромолекулы, соприкасающиеся с твердой поверхностью (в местах их локального зацепления), так и макромолекулы на границе перепутанной матрицы, соприкасающейся с потоком, из-за отрыва свободных концов макромолекулярных цепей, увлекаемых потоком. Ясно, что при прочих равных условиях доля тех и других макромолекул по отношению к их общему числу уменьшается с увеличением концентрации. Последнее приводит к экспериментально наблюдаемому уменьшению I с ростом концентрации.

Результаты экспериментов по фильтрации раствора ПС через мембранны с разными размерами пор представлены в табл. 2. Видно, что при фильтрации деструкция тем выше, чем меньше размер пор мембранны, т. е. картина, прямо противоположная наблюдавшейся при перемешивании без фильтрации.

Таблица 2

Рассчитанные молекулярные характеристики и индексы деструкции образцов в мембранных экспериментах при наличии фильтрации

Средний диаметр пор мембранны, \AA	Давление над мембранны, атм	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	I	Примечания
2380	1,0	10,19	6,90	1,48	0,11	Фильтрат Концентрат
	1,0	9,31	5,94	1,57	0,29	
2860	0,5	11,02	7,80	1,41	0,00	Фильтрат Концентрат
	0,5	10,18	6,94	1,47	0,10	
1100	1,0	9,42	5,35	1,71	0,43	Фильтрат Концентрат
	1,0	9,51	5,73	1,66	0,33	

Так, при фильтрации через мембрану с $d=1100$ Å наблюдается значительное число деструктурировавших макромолекул как в фильтрате, так и в концентрате (табл. 2). При этом часть самых больших макромолекул из распределения при фильтрации не деструктурировала, что свидетельствует о способности макромолекул к деформации без разрушения (рис. 4, кривая 2). Если же размер пор мембраны больше среднего размера макромолекулы, то фильтрация вообще не приводит к деструкции, несмотря на наличие значительного (700 с $^{-1}$) градиента скорости. На рис. 4 видно, что ММР фильтрата для мембраны с $d=5800$ Å (кривая 3) совпадает с ММР исходного ПС. Для мембранны, имеющей размер пор ($d=2380$ Å), сопоставимый с размером макромолекул, значения I промежуточные (табл. 2).

Полагаем, что увеличение при фильтрации деструкции макромолекул с уменьшением размера пор также связано с образованием слоя повышенной концентрации над поверхностью мембраны. Особенно явно это проявляется для мембранны с $d=1100$ Å. Действительно, с одной стороны, поток через мембрану, создаваемый избыточным давлением, доставляет макромолекулы к поверхности мембраны и втягивает их в поры, а с другой стороны, маленький размер пор создает стерические препятствия для свободного прохождения макромолекул через поры. При проведении эксперимента наблюдали падение скорости фильтрации, что как раз свидетельствует об образовании поляризационного слоя. При фильтрации поляризационный слой образуется в течение нескольких минут. Сам механизм разрушения макромолекул в слое повышенной концентрации такой же, как и при перемешивании без фильтрации. Однако вследствие принудительного втягивания макромолекул в поры эффект торможения поверхностью мембранны тем сильнее, чем меньше размер пор, что и приводит, при прочих равных условиях, к увеличению индекса деструкции при уменьшении размера пор.

Обобщить результаты экспериментов по деструкции макромолекул высокомолекулярного ПС на мембранных с различными размерами пор при перемешивании без фильтрации и с фильтрацией можно следующим образом. Стерические препятствия для макромолекул на входе в поры не только способствуют образованию поляризационного слоя, но и увеличивают тормозящие свойства поверхности в присутствии избыточного давления (фильтрации) и уменьшают эти свойства при перемешивании без фильтрации. В первом случае это вызывает увеличение индексов деструкции при уменьшении размера пор, а во втором случае, наоборот, уменьшение размера пор приводит к уменьшению I . При этом имеется в виду, что условия эксперимента, т. е. концентрация, скорость перемешивания, конструкция ячейки, в обоих случаях одинаковы.

Авторы выражают благодарность Т. М. Буркат (Ленинградский педагогический институт им. А. И. Герцена) и Б. И. Вензелю (Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР) за предоставленные образцы макропористых стеклянных мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chubarova E. V., Nesterov V. V. // J. Liquid Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1825.
- Bueche F. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 10. P. 101.
- Harrington R. E., Zimm B. H. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 161.
- Tabata M., Hosokawa Y., Watanabe O., Sohma J. // Polymer J. 1986. V. 18. № 10. P. 699.
- Farinato R. S., Yen W. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 7. P. 2353.
- Чубарова Е. В., Сударева Н. Н., Клепарник К., Янча И., Нестеров В. В. // Матер. межконтактного семинара по теории и практике жидкостной хроматографии. Уфа, 1990. С. 30.
- Пугачев А. К., Родиаков О. А. // Переработка фторопластового изделия. Л., 1987. С. 47.
- Aubert J. H., Tirrell M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 4. P. 2694.
- Shafer R. H., Laiken N., Zimm B. H. // Biophys. Chem. 1974. V. 2. № 1. P. 180.
- Aubert J. H., Tirrell M. // Rheol. Acta. 1980. V. 19. № 4. P. 452.
- Tirrell M., Malone M. F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 1569.
- McHugh A. J., Ejike E., Silebi C. A. // Polymer Engng. Sci. 1979. V. 19. № 6. P. 414.
- MacArthur A., Stephens H. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 5. P. 1561.

Институт высокомолекулярных
соединений,
Российской Академии наук
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
18.03.91