

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЦЕПЕЙ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

III. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

A. A. Tager, M. V. Чилипопкина, Д. М. Романова

Степень упаковки цепей полимеров не всегда можно оценить из значений плотности полимера, так как плотность вещества зависит не только от средних расстояний между его молекулами, но и от природы атомов, входящих в молекулу. Вследствие этого даже при одинаковой плотности упаковки цепей разные по своей химической природе полимеры имеют разные плотности, что совершенно естественно. Поэтому разработка метода оценки плотности полимерных цепей и расстояний между цепями имеет очень большое как теоретическое, так и практическое значение.

В ряде работ было качественно показано, что высокоэластичные полимеры упакованы так же плотно, как низкомолекулярные жидкости, в то время как степень упаковки стеклообразных полимеров может варьировать в очень широких пределах от очень плотной (поливиниловый спирт) до очень рыхлой (полистирол). Однако методы, примененные в этих работах, не позволяли количественно оценить плотность упаковки полимерных цепей.

В работе [1] была сделана попытка применить по отношению к твердым полимерам для оценки плотности упаковки их цепей методы, разработанные для определения удельной поверхности и объема пор твердых сорбентов. При этом мы исходили из соображений жесткости структуры твердого стеклообразного полимера. Если его цепи упакованы рыхло, то расстояния между цепями не изменяются и имеют тот же порядок, что расстояния в твердых ультрамикропористых сорбентах типа активного угля и силикагеля, т. е. порядок ангстрем. Исследуя сорбцию паров, инертных по отношению к полимерам жидкостей (инертность необходима для сохранения жесткости структуры полимерного сорбента в процессе сорбции), мы получали значения удельных поверхностей и объема пор для ряда стеклообразных полимеров. Определение объема пор стеклообразных полимеров мы проводили методом Дубинина — Радушкевича [2]. Позднее этот метод был применен для оценки изменения плотности упаковки волокон, подвергнутых разного рода воздействиям [3].

Данная работа является продолжением начатых исследований и посвящена изучению плотности упаковки кристаллических полимеров.

Экспериментальная часть¹

В качестве объектов исследования были взяты два типичных кристаллических полимера — полиэтилен (ПЭ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер хлористого винила (15%) и хлоритогенилидена (саран). На электронограммах последнего обнаруживаются типичные кристаллические интерференции [4].

Изучали сорбцию паров инертных по отношению к этим полимерам жидкостей. Для ПЭ и ПТФЭ — пары метилового спирта, для сарана — пары воды (бидестиллят) и бензола. Метиловый спирт абсолютизовали, бензол был взят криоскопически чистый. Физические константы всех жидкостей, определенные нами, хорошо согласуются с литературными данными.

Для исследования применяли видоизмененную установку, описанную ранее [5]. Изменение заключалось в том, что для измерения малых равновесных давлений в рабочую часть установки был впаян манометр Мак-Леода. Все измерения производили при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. при 25° .

Полученные изотермы сорбции на ПЭ и ПТФЭ приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что характер изотерм сорбции метилового спирта на обоих кристаллических полимерах совершенно одинаков, а именно: в области малых относительных давлений пара оба полимера практически ничего не сорбируют, при $p_1/p_1^0 = 0,55$ ветвь изотермы резко поднимается, и сорбция достигает небольшого постоянного значения. Такой вид изо-

¹ В экспериментальной части принимала участие Т. А. Соловьева.

термы сорбции не похожи ни на изотермы, характерные для ультрамикропористых сорбентов (на рисунке для сравнения приведена такая изотерма), ни на изотермы сорбции на непористых сорбентах, ни на S-образные изотермы сорбции для сорбентов с переходными порами. Нам представляется, что такой характер изотерм сорбции объясняется двухфазностью таких

кристаллических полимеров, как полиэтилен и ПТФЭ. Отсутствие сорбционной способности полимеров в области малых относительных давлений

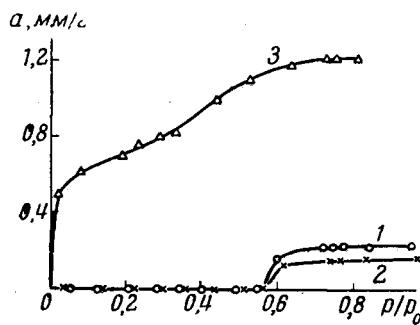


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров метилового спирта на ПЭ и ПТФЭ и полистироле:
1 — ПЭ; 2 — ПТФЭ; 3 — полистирол

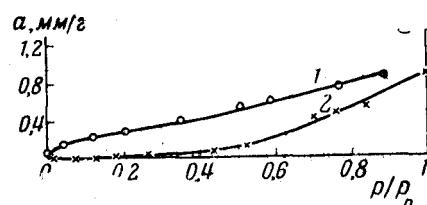


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды и бензола на саране:
1 — вода; 2 — бензол

пара свидетельствует об очень плотной упаковке их цепей. При $p_1/p_1^0 = 0,55$ незначительно сорбируют менее плотноупакованные аморфные области.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров воды и бензола на саране. Эти изотермы напоминают изотермы сорбции на непористых жестких сорбентах [6] и плотноупакованных стеклообразных полимерах типа поливинилового спирта [1]. Из рисунка видно, что изотерма сорбции паров воды идет выше изотермы паров бензола, что совершенно понятно, принимая во внимание размер сорбируемых молекул. Здесь наблюдается картина, характерная для сорбции паров на цеолитах — кристаллических сорбентах с очень малой величиной пор. Такие сорбенты сорбируют только маленькие молекулы воды и при тех же условиях практически не сорбируют более крупные молекулы бензола.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют об очень малой микропористости кристаллических полимеров или об очень плотной упаковке их цепей.

Поскольку все полученные нами изотермы сорбции не имели характера изотерм для тонкопористых сорбентов (кривые с насыщением), постолько мы не считали возможным применить для расчета пор метод Дубинина — Радушкевича. Метод БЭТ формально был применен нами для расчета удельной поверхности сарана. Из рис. 3 видно, что интервал относительных давлений, в области которых соблюдается применимость уравнения БЭТ (прямолинейная зависимость), тот же, что для активированных углей [2], целлюлозы [7] и полимерных волокон [8]. Расчет приводит к значению удельной поверхности сарана $S_{\text{уд}} = 23,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Поскольку характер изотермы свидетельствует об отсутствии ультрамикропор в саране, то, по-видимому, рассчитанное значение $S_{\text{уд}}$ должно быть отнесено к внешней поверхности мелких крупинок.

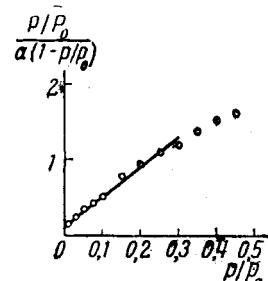


Рис. 3. Изотерма сорбции паров воды на саране в линейной форме по уравнению БЭТ

Выводы

1. Изучена сорбция паров инертных жидкостей на трех кристаллических полимерах: полиэтилене, политетрафторэтилене и саране.

2. Характер изотерм сорбции свидетельствует об очень плотной упаковке цепей всех трех полимеров и полностью совпадает с современными взглядами о двухфазном строении кристаллических полиэтилена и политетрафторэтилена.

Уральский Государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, М. В. Цилиппоткина, А. И. Суровова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
2. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
3. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 2, 916, 1960.
4. В. А. Кагин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1525, 1953.
5. А. А. Тагер, В. А. Кагин, Коллоидн. Ж., 10, 455, 1948.
6. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 28, 452, 1949.
7. К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., 21, 330, 1959.
8. I. W. Rowen, R. L. Blain, Industr. and Engng. Chem., 39, 1659, 1947.

ESTIMATION OF THE PACKING DENSITY OF SOLID POLYMERS. III. CRYSTALLINE POLYMERS

A. A. Tager, M. V. Tsiliipotkina, D. M. Romanova

S u m m a r y

The sorption of the vapors of inert liquids on three crystalline polymers — polyethylene, polytetrafluoroethylene and saran has been investigated. The nature of the sorption isotherms bears evidence of a high packing density of the chains in all three polymers and is in complete agreement with modern views as to the two-phase structure of crystalline polyethylene and polytetrafluoroethylene.