

## ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЦЕПЕЙ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

### IV. ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИСТИРОЛ<sup>1</sup>

*A. A. Tagor, M. V. Чилипопкина*

Из работы [1] следует, что атактический аморфный стеклообразный полистирол при сорбции ведет себя как ультрамикропористый сорбент, суммарный объем пор которого составляет  $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ . Такое поведение атактического полистирола обязано рыхлой упаковке нерегулярно построенных цепей, имеющих большие фенильные заместители, хаотически расположенные в пространстве. С этой точки зрения представляло интерес изучение сорбционной способности изотактического полистирола.

Данная работа посвящена исследованию сорбции паров метилового спирта на аморфном и кристаллическом образцах изотактического полистирола. Полученный нами с кафедры высокомолекулярных соединений Московского государственного университета образец изотактического полистирола очищали от катализатора кипячением в тулоле с последующим осаждением чистого аморфного полистирола метиловым спиртом. Кристаллизацию полистирола производили нагреванием его в течение 5 часов в *n*-октане при  $116^\circ$ . Молекулярный вес исследуемых образцов определяли вискозиметрически в бензольных растворах. Растворение кристаллического полистирола производили при температуре  $60^\circ$ . Для расчета молекулярного веса использовали уравнение  $[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$  [2].

Молекулярные веса аморфного и кристаллического образцов были одинаковы и равны 440 000. Метиловый спирт абсолютизировали. Сорбцию производили на установке, описанной в работе [3], при  $24,5^\circ$  и остаточном давлении воздуха  $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  Все опыты повторяли и наблюдали хорошую воспроизводимость.

На рис. 1, *a* и *b* приведены изотермы сорбции и десорбции паров метилового спирта на аморфном и кристаллическом полистироле. Из рисунков видно, что характер изотерм совершенно идентичен; это S-образные изотермы с очень большим сорбционным гистерезисом. Как известно, такие изотермы характерны для однороднокрупнопористых сорбентов, в порах которых происходит капиллярная конденсация паров. Обращает на себя внимание тот факт, что изотермы сорбции аморфного и кристаллического образцов практически совпадают (рис. 1, *c*) и резко отличаются от изотермы атактического полистирола. Следовательно, в отличие от атактического полистирола, представляющего собою тонкопористый сорбент, изотактический полистирол имеет более крупные поры.

Этот, с первого взгляда, парадоксальный факт может быть объяснен с точки зрения современных представлений об упорядоченности полимеров, развиваемых Каргиним и Слонимским [4].

Цепи изотактического полистирола, будучи регулярными, укладываются в хорошо упорядоченные пачки. Плотность упаковки цепей в пачке очень высокая как в аморфном, так в кристаллическом состоянии. Кристаллизация происходит внутри пачки и очень мало отражается на сорбционной способности. Вследствие очень плотной упаковки цепей в пачке в изотактическом полистироле отсутствуют мелкие ультрамикропоры, способные сорбировать молекулы метилового спирта при малых относительных давлениях. Однако сами пачки вследствие поворотов образуют очень неплотные вторичные структуры, схематически представленные на

<sup>1</sup> В экспериментальной части принимала участие Г. М. Ракова.

рис. 2. В образующихся более крупных порах происходит капиллярная конденсация.

На основании полученных изотерм сорбции по методу БЭТ были рассчитаны удельные поверхности  $S_{уд}$  сорбента. На рис. 3 представлены

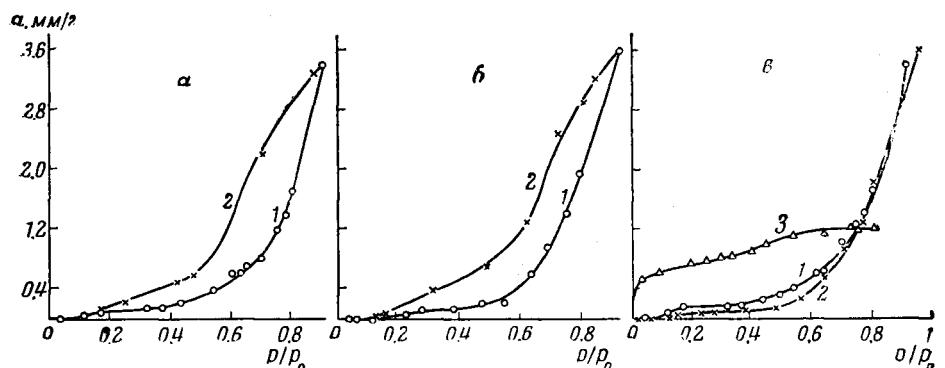


Рис. 1. Изотерма сорбции паров метилового спирта: а — на изотактическом аморфном полистироле; б — на изотактическом кристаллическом полистироле; в — на изотактическом и атактическом полистироле:  
а, б: 1 — сорбция; 2 — десорбция; в: 1 — изотактический аморфный; 2 — изотактический кристаллический; 3 — атактический

изотермы сорбции паров метилового спирта на обоих образцах изотактического полистироля в линейной форме. Прямолинейная зависимость соплодается в небольшом интервале относительных давлений пара, соответствующем интервалу применимости уравнения БЭТ для жестких сорбентов [5]. Удельная поверхность обоих образцов невелика и практически одинакова.

Ниже приведены значения удельных поверхностей изотактического полистирола:

| Образец                   | $S_{уд} \text{ м}^2/\text{г}$ |
|---------------------------|-------------------------------|
| Аморфный . . . . .        | 9,5                           |
| Кристаллический . . . . . | 6,0                           |

Такие величины удельных поверхностей, лежащих в пределах от 1—100  $\text{м}^2/\text{г}$ , соответствуют сорбентам с переходными порами, т. е. с порами радиуса порядка  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  [6]. Известно, что для сорбентов, на изотермах сорбции которых наблюдается сорбционный гистерезис, можно рассчитать радиус пор по уравнению Кельвина [7, 8]

$$r_k = \frac{-2\sigma \cdot V}{RT \ln P/P_0}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости, пары которой сорбируются;  $V$  — ее молярный объем;  $V = M/d_i$ ;  $M$  — молекулярный вес;  $d_i$  — плотность жидкости;  $T$  — абсолютная температура;  $P$  — равновесное давление паров;  $P_0$  — давление насыщенных паров чистой жидкости.

Расчет обычно производится по десорбционной ветви. Для метилового спирта при  $T = 297,7^\circ$ ,  $\sigma = 22,6 \text{ эрг}/\text{см}^2$  [9],  $d_{24,5} = 0,787 \text{ г}/\text{см}^3$  [9]

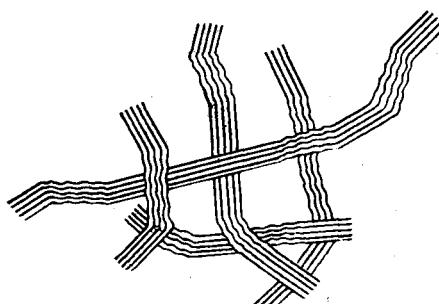


Рис. 2. Пачечная модель полимера по А. И. Китайгородскому

уравнение (1) имеет вид:

$$r_k = \frac{-3,2}{\lg P/P_0} \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad (2)$$

По уравнению (2) по десорбционной ветви изотермы (рис. 1, б) были рассчитаны величины  $r_k$ . Для  $P/P_0 = 0,12$  (точка, соответствующая началу гистерезиса)  $r_k = 3,0 \cdot 10^{-8}$  см, для  $P/P_0 = 0,95$   $r_k = -1,6 - 10^{-6}$  см. Радиусы, соответствующие интервалу  $P/P_0 = 0,12 - 0,95$ , имеют промежуточные значения.

Таким образом, изотактический полистирол имеет поры различных размеров порядка  $10^{-8} - 10^{-6}$  см, т. е. поры, превышающие молекулярные размеры.

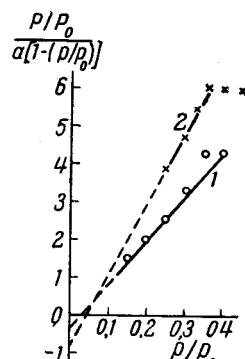


Рис. 3. Изотермы сорбции паров метилового спирта на изотактическом полистироле в линейной форме по уравнению БЭТ:

1 — аморфный; 2 — кристаллический

### Выводы

1. Изучена сорбция паров метилового спирта на изотактическом аморфном и кристаллическом полистироле. Рассчитаны значения удельной поверхности и радиусов пор.

2. Показано, что в отличие от атактического полистирола цепи изотактического полистирола упакованы более плотно, не образуя ультрамикропор. Полученный результат хорошо согласуется с современными представлениями о пачечной структуре полимеров. Сами пачки образуют неплотные вторичные структуры с радиусом пор порядка  $10^{-7}$  см.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
19 I 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
2. С. Е. Н. Bawn, R. T. I. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 1107, 1950.
3. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
5. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1957.
6. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. Изд. АН СССР, Ин-т научной информации, Москва, 1956, стр. 78.
7. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 30, 1652, 1956.
8. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Ж. физ. химии, 30, 1840, 1956.
9. Справочник химика, Госхимиздат, 1952, стр. 628, 888.

### ESTIMATION OF THE PACKING DENSITY OF SOLID POLYMERS.

#### IV. ISOTACTIC POLYSTYRENE

A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina

#### Summary

The sorption of methyl alcohol vapors on isotactic amorphous and crystalline polystyrene has been investigated. Calculation has been made of the specific surface area and of the pore radius. It has been shown that in contrast to atactic polystyrene isotactic polystyrene chains possess higher packing density and do not form micropores. The results obtained are in good agreement with modern views as to the packet structure of polymers. The packets themselves form loose secondary structures with pore radii of the order of  $10^{-7}$  cm.