

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЦЕПЕЙ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

**V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
СОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА**

M. В. Чилипопкина, А. А. Тагер, Б. С. Петров,
Г. Пустобаева

В предыдущих сообщениях [1—4] было показано, что для количественной оценки плотности упаковки твердых полимеров возможно применять метод сорбции паров органических жидкостей, инертных по отношению к полимеру. Расчеты удельной поверхности и суммарного объема пор показали, что твердые полимеры представляют собой либо непористые сорбенты, либо тонкокористые сорбенты с очень малыми размерами пор. По-видимому, в очень тонкие поры полимеров проникновение молекул *n*-гексана, метилового спирта и др. органических жидкостей затруднено. С этой точки зрения представляет интерес изучение сорбции паров веществ с меньшими размерами молекул, например, азота (диаметр молекулы азота 4 Å).

Сорбция паров азота широко применяется при изучении пористости неорганических сорбентов и углей. Суммарный объем пор таких сорбентов, вычисленный по азоту, больше суммарного объема пор, определенного по сорбции паров органических веществ.

Изучение сорбции паров азота при температуре его кипения на полимерах проводилось в ряде работ [5—10]. По методу БЭТ рассчитывались удельные поверхности некоторых волокно- и пленкообразующих полимеров (целлюлозы, ацетатного шелка, нейлона, шерсти и полиэтилена).

Данная работа посвящена исследованию сорбции паров азота при температуре его кипения некоторыми стеклообразными и кристаллическими полимерами.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили следующие полимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер хлористого винила и винилиденхлора (сарап), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилацетат (ПВА), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПСТ), целлюлоза и этилцеллюлоза (ЭЦ). Первые три полимера находятся при комнатной температуре в кристаллическом состоянии, остальные аморфные. Указанные объекты исследовали в порошкообразном или волокнистом состоянии без предварительной обработки. Исключение составлял ПСТ, который фракционировали и исследовали фракцию с $M = 750\ 000$. На всех образцах изучали сорбцию паров азота при температуре его кипения -195° .

Сорбцию производили объемным методом. Общая схема установки * представлена на рис. 1. Установка состоит из 3 основных частей. Вакуумная часть (форвакуумный насос 1, диффузионный высоковакуумный насос 2, форбаллон 3) служит для созда-

* Установка смонтирована по схеме, заимствованной в лаборатории адсорбционных процессов Института физической химии АН СССР. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории за предоставленную возможность ознакомления с работой установки.

ния в системе остаточного давления $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., которое измерялось манометром Мак-Леода 4. Заготовительная часть предназначена для получения, очистки и хранения азота. Азот получали термическим разложением азота в вакууме В ампуле А и хранили в баллоне Б. Давление азота в заготовительной части измеряли манометром 5. Очистку азота от возможных примесей менее летучих веществ производили путем его низкотемпературной сорбции на активированном угле с последующей откачкой. Уголь был предварительно эвакуирован при 450° .

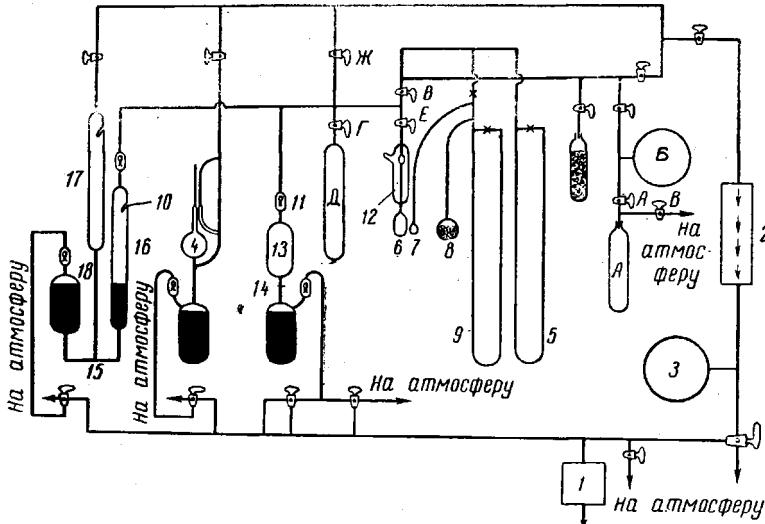


Рис. 1. Схема сорбционной установки

Из заготовительной части азот через краны В и Г поступал в запасной баллон Д, где он хранился во время опыта. Из баллона Д через краны Г и Е азот отдельными порциями подавали в ампулу 6 с навеской сорбента, погруженную в сосуд Дьюара с жидким азотом. Температуру жидкого азота измеряли с помощью азотного термометра, состоящего из шарика 7, ампулы 8 с силикагелем и манометра 9. Устройство, заполнение и работа с азотным термометром описаны в [11].

Принцип объемного метода заключается в определении количества сорбированного вещества по разности между числом молей газа или пара, заключенного в определенном объеме, до и после сорбции. Для этого надо знать объем всех частей установки, который складывается из объема «гребенки» и объема так называемого «мертвого» пространства. «Гребенка» представляет собой систему соединительных трубок от резера 10 до кранов Ж, Г, В, Е и стеклянного затвора 11. «Мертвое» пространство — это пустое пространство ампулы 6, не занятое навеской сорбента, и объем капилляра с расширением, соединяющим ампулу с краном Е. «Мертвое» пространство делится на «горячую» и «холодную» части. Это связано с тем, что в процессе опыта температура ампулы 6 равна температуре жидкого азота, а температура капилляра вследствие того, что вокруг него имеется нетеплопроводная вакуумная рубашка 12, принимается равной температуре воздушного термостата ($23-25^{\circ}$).

Калибровка «гребенки» и «мертвого» пространства производилась раздельно азотом с помощью калибровочного баллона 13, объем которого, заключенный между затвором 11 и меткой 14, заранее известен. При этом определялось давление азота p' , занимающего только объем калибруемого пространства, и давление азота p'' , занимающего объем калибруемого пространства плюс объем баллона 13. Расчет производили по уравнениям состояния идеального газа. Для «гребенки» уравнения имеют вид

$$p' v_{\text{гр}} = nRT, \quad p'' (v_{\text{гр}} + v_6) = nRT,$$

откуда

$$v_{\text{гр}} = \frac{v_6}{(p'/p'') - 1}.$$

Для «мертвого» пространства:

$$p' (v_{\text{гр}} + v_M) = nRT,$$

$$p'' (v_{\text{гр}} + v_M + v_6) = nRT,$$

откуда

$$v_m = \frac{p''(v_{gp} + v_0) - p'v_{gp}}{p' - p''},$$

где v_{gp} — объем гребенки; v_m — объем мертвого пространства, v_0 — объем баллона 13, n — число молей азота, R — газовая постоянная, T — температура воздушного термостата. Давления p' и p'' определялись манометром 15, состоящим из двух колен 16 и 17 с репером 10 и запасного баллона с ртутью 18.

Калибровку «холодной» части «мертвого» пространства производили при замораживании ампулы 6 в жидким азоте путем измерения давления азота манометром 15 при поднятом затворе 11 баллона 13. Расчет объема «холодной» части ($v_{хол}$) производили по уравнениям:

$$n_{хол} + n_{гор} + n_{gp} = n, \quad v_{gp} + v_m = V, \quad p v_{хол} = n_{хол} \cdot R T_a,$$

$$(p(v_{gp} + v_{гор})) = (n - n_{хол}) \cdot R T,$$

откуда

$$v_{хол} = \frac{T_a (pV - nRT)}{p(T_a - T)},$$

где n — общее число молей азота, которым производится калибровка, p — давление азота, T — температура воздушного термостата, T_a — температура жидкого азота, V — объем «гребенки» и «мертвого» пространства, R — газовая постоянная.

Число миллимолов азота, занимающего объем гребенки, до сорбции

$$n_1 = p_1 v_{gp} / RT.$$

Число миллимолов азота, занимающего объем «гребенки» (v_{gp}), «горячей» ($v_{гор}$) и «холодной» частей ($v_{хол}$) «мертвого» пространства после сорбции

$$n_2 = \frac{p_2 v_{gp}}{RT} + \frac{p_2 v_{гор}}{RT} + \frac{p_2 v_{хол}}{RT_a},$$

p_1 и p_2 — давления азота соответственно до и после сорбции, измеряемые манометром 15; R — газовая постоянная, равная $62,32 \text{ см}^3 \cdot \text{мм рт. ст.} / \text{град.} \cdot \text{моль.}$

Количество миллимолов сорбированного азота 1 г полимера

$$a = \frac{n_1 - n_2}{m},$$

где m — навеска полимера. В опыте определяли величины для различных относительных давлений p/p_s . p_s — давление насыщенных паров азота, измеряли манометром 9 азотного термометра.

Данные опыта

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров азота на исследованных полимерах в координатах $a \text{ мм}/\text{г} — f(p/p_s)$. Из рисунка следует, что изотерма сорбции для ПСТ имеет вид кривой с насыщением, характерной для однородно-тонкопористых сорбентов [12]. Суммарный объем пор ПСТ рассчитывался по уравнению Дубинина — Радушкевича [13]

$$\lg a = \lg \frac{w_0}{v} - 0,43B (\lg p_s/p)^2,$$

где a — равновесное количество миллимолов вещества, w_0 — суммарный объем пор, $v = m/1000 d_{f^o}$ — объем одного миллимоля сорбируемого вещества, B — постоянная, p_s — давление насыщенных паров, p — равновесное давление. Полученный суммарный объем пор ПСТ составляет $0,001 \text{ см}^3/\text{г}$.

Изотермы сорбции на целлюлозе и ЭЦ имеют S-образный вид, типичный для крупнопористых сорбентов. Все остальные изотермы характеризуют данные полимеры как непористые сорбенты [12]. Удельные поверхности всех указанных полимеров рассчитывались по уравнению

БЭТ [14]

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} p/p_s,$$

где p/p_s — относительное давление, a — равновесное количество мк сорбированного вещества, a_m — количество ммолей сорбированного вещества, соответствующее мономолекулярному адсорбционному слою; c — постоянная. На рис. 3 представлены изотермы сорбции перечисленных

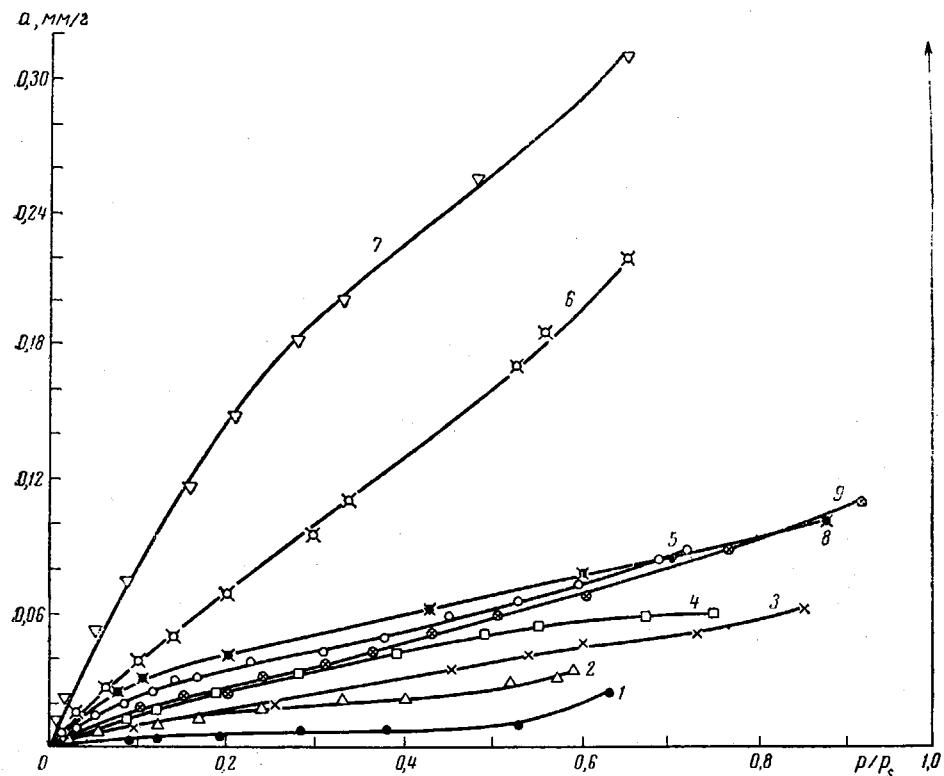


Рис. 2. Изотермы сорбции паров азота на:
1 — ПВА; 2 — ПВХ; 3 — ПЭ; 4 — ПСТ; 5 — ПТФЭ; 6 — целлюлозе; 7 — ЭЦ; 8 — саране; 9 — ПВС

объектов в координатах уравнения БЭТ. Интервал относительных давлений, в области которых наблюдается прямолинейная зависимость, соответствует интервалу применимости уравнения БЭТ для неорганиче-

[Значения удельных поверхностей полимеров

№ пп.	Полимер	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ по азоту	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ по орг. веществам	№ пп.	Полимер	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ по азоту	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ по орг. веществам
1	ПВА	0,5	~0	5	Саран	3,8	~0
2	ПВХ	1,8	—	6	ПТФЭ	4,1	~0
3	ПЭ	2,8	~0	7	Целлюлоза	9,0	42,6 [1]
4	ПВС	3,5	3,6 [1]	8	ЭЦ	17,2	73,1

ских сорбентов. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитывалась по уравнению [14]

$$S_{уд} = a_m \cdot w \cdot N_A \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{г},$$

где w — площадь в см^2 , приходящаяся на 1 молекулу адсорбированного

вещества в мономолекулярном слое; N_A — число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$. Величина a_m определялась по уравнению

$$a_m = \frac{1}{k+b},$$

где k — тангенс угла наклона прямых (рис. 3) и b — отрезок, отсекаемый этими прямыми на оси ординат.

Значения $S_{уд}$ представлены в таблице, где для сравнения приведены величины $S_{уд}$ тех же объектов, определенные по сорбции паров органических жидкостей.

Обсуждение результатов

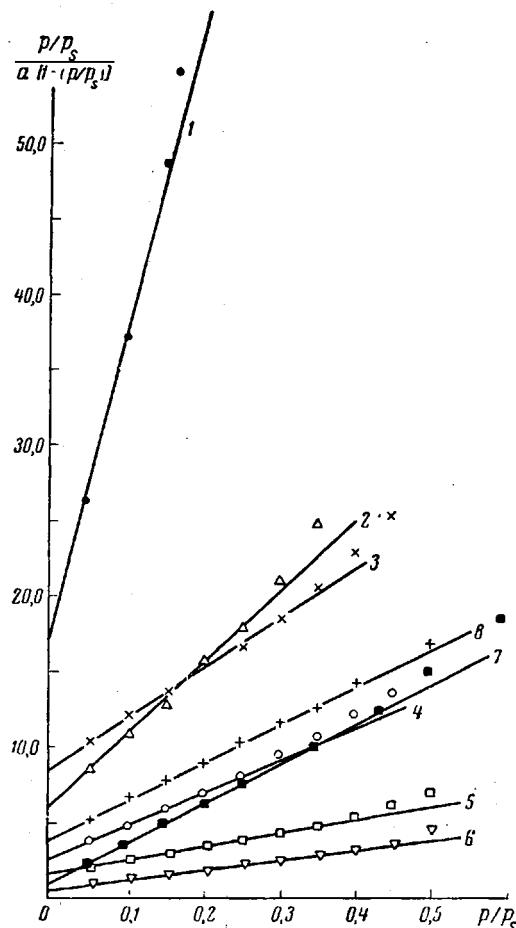
Твердые полимеры при сорбции инертных паров не изменяют структуру, поэтому их можно рассматривать как жесткие сорбенты. Вид изотерм сорбции и значения удельных поверхностей (таблица) свидетельствуют о том, что ПЭ, ПТФЭ, саран, ПВС и ПВА представляют собою непористые сорбенты. Эти полимеры в области относительных давлений до 0,5 совершенно не поглощают пары инертных жидкостей, т. е. по органическим жидкостям $S_{уд} = 0$, а по азоту $S_{уд} = 0,5 - 4 \text{ м}^2/\text{г}$. Все это указывает на наличие очень плотной упаковки макромолекул, что согласуется с данными по рентгеноструктурному анализу [15, 16] и теоретическим представлениям, согласно которым перечисленные полимеры имеют либо кристаллическую структуру (плотнейшая упаковка), либо представляют собою высокоориентированные аморфные полимеры (ПВС, ПВА).

Рис. 3. Изотермы сорбции паров азота на полимерах в линейной форме по уравнению БЭТ:

1 — ПВА; 2 — ПВХ; 3 — ПЭ; 4 — ПТФЭ; 5 — целлюлоза; 6 — ЭЦ; 7 — саран; 8 — ПВС

Из таблицы и рис. 2 следует, что целлюлоза и этилцеллюлоза должны быть отнесены к крупнопористым сорбентам. Данные $S_{уд}$ для целлюлозы занимают промежуточное положение в ряду значений, приведенных в литературе ($0,72 - 50 \text{ м}^2/\text{г}$ по азоту). Такой широкий набор значений удельных поверхностей объясняется предысторией исследованных образцов. Путем предварительной обработки можно приготовить образцы целлюлозы как очень плотно, так и очень рыхло упакованные [10].

Представляет интерес тот факт, что удельные поверхности целлюлозы и этилцеллюлозы, определенные по азоту, меньше, а не больше, как это следовало ожидать, удельной поверхности по гексану; суммарный объем пор полистирола, определенный по азоту ($0,001 \text{ см}^3/\text{г}$), на порядок меньше, чем по метиловому спирту ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$). Такие аномаль-



ные расхождения, по-видимому, связаны с очень большой разницей в температурах, при которых производится сорбция паров азота (-195°) и органических жидкостей ($+20^\circ$), что можетказываться на изменении объема образца.

Коэффициенты объемного расширения угля и кварцевого стекла соответственно равны $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{град}$ и $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{град}$ [17]. Это означает, что при изменении температуры на 200° удельный объем таких тел изменяется на $0,002$ — $0,003 \text{ см}^3/\text{г}$, что на ультрамикропористости не скаживается. Пористость сорбента при $+20^\circ$ и -195° практически постоянная и вследствие малого размера молекул азота и большей возможности их проникновения в тонкие поры удельная поверхность по азоту больше, чем, например, по бензолу или *n*-гексану.

Для твердых полимеров приводятся значения коэффициентов объемного расширения порядка $10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$ [17]. Это значит, что при изменении температуры на 200° удельный объем тела изменится на $0,02 \text{ см}^3$, что уже скажется на плотности упаковки образца. По-видимому, порядок $10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$ не характерен для коэффициентов объемного расширения всех твердых полимеров. Следует предположить, что коэффициенты объемного расширения кристаллических плотноупакованных полимеров (ПЭ, ПТФЭ и др.) должны быть близки к коэффициентам объемного расширения угля, кварца и других твердых тел. Поэтому плотности упаковки таких полимеров при $+20$ и -195° существенно не должны отличаться, и удельная поверхность по азоту несколько больше, чем по гексану.

Иначе обстоит дело с полистиролом или целлюлозой. Из зависимости $v_{уд} = f(t)$ для полистирола [18] следует, что в области температур 20 — 100° его коэффициент объемного расширения равен $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$. Нами были определены плотности целлюлозы при разных температурах в диапазоне от -30 до $+25^\circ$. Коэффициент объемного расширения целлюлозы равен $4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$. Полистирол, целлюлоза и этилцеллюлоза— это рыхлоупакованные полимеры. Рыхлая упаковка их макромолекул носит релаксационный характер, т. е. реальный объем больше равновесного. Разница между этими величинами тем больше, чем ниже температура. Однако при коэффициенте объемного расширения 2 — $4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$ реальный объем образца полимера при охлаждении до -195° изменяется настолько сильно, что неплотности в его структуре становятся мало доступными даже для небольших по размеру молекул азота. Поэтому удельная поверхность и объем пор, определенные по азоту, меньше, чем по гексану.

Из вышеизложенного следует, что для рыхлоупакованных полимеров определение удельных поверхностей при помощи низкотемпературной сорбции паров азота не может дать правильного представления о плотности упаковки макромолекул при обычных температурах.

§ Выводы

1. Изучена сорбция паров азота при температуре его кипения на полиэтилене, политетрафторэтилене, саране, поливиниловом спирте, поливинилацетате, полистироле, целлюлозе и этилцеллюлозе.

2. Показано, что полиэтилен, политетрафторэтилен, саран, поливинилацетат и поливиниловый спирт являются непористыми сорбентами с плотной упаковкой их макромолекул.

3. Показано, что удельная поверхность целлюлозы, этилцеллюлозы и суммарный объем пор полистирола, рассчитанные по сорбции паров азота, меньше соответствующих величин, определенных по сорбции паров органических веществ, что связано, по-видимому, со значительным изменением объема данных полимеров при понижении температуры до -195° , при которой производится сорбция паров азота.

4. Высказано предположение о невозможности применения сорбции паров азота при температуре его кипения для оценки пористости рыхлоупакованных полимеров.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
2. А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Цилипокина, Н. И. Быкова, Высокомолек. соед., 2, 997, 1960.
3. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина. Высокомолек. соед., 3, 1860, 1961.
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Д. М. Романова, Высокомолек. соед., 3, 1857, 1961.
5. I. W. Rowen, B. L. Blaine, Industr. and Engng. Chem., 39, 1659, 1947.
6. E. T. Thode, I. W. Swanson, I. I. Becher, J. Phys. Chem., 62, 1036, 1958.
7. A. G. Assaf, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 66, 66, 1944.
8. A. C. Zettlemayer, A. Chand, E. Ecramble, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2752, 1950.
9. К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., 21, 330, 1959.
10. V. H. Grotjahn, R. Hess, Kolloid-Z., 129, 128, 1952.
11. Н. А. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 1111, 1957.
12. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
13. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
14. Р. Н. Emmett, S. Brunauer, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
15. К. В. Буин, Сб. Химия больших молекул, т. 2, Изд. ин. лит., 1948, стр. 137.
16. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1525, 1953.
17. Справочник химика, Госхимиздат, 1952, т. 1, стр. 643.
18. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 170.

EVALUATION OF THE PACKING DENSITY OF SOLID POLYMER CHAINS. I

V. DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA OF POLYMERS BY MEANS OF NITROGEN VAPOR SORPTION

M. V. Tsilipotkina, A. A. Tager, B. S. Petrov,

G. Pustobaeva

Summary

The sorption of nitrogen vapors on polyethylene, polytetrafluoroethylene, saran, polyvinylalcohol, polyvinylacetate, polystyrene, cellulose and ethylcellulose at the nitrogen boiling point has been investigated. It has been shown that polyethylene, polytetrafluoroethylene, saran, polyvinylalcohol and polyvinylacetate are non-porous sorbents with dense packing of the macromolecules. It has been shown that the specific surface area of cellulose, ethylcellulose and the total pore volume of polystyrene calculated from nitrogen vapor sorption is less than the corresponding values determined from the sorption of organic substances. This is evidently due to the considerable change in pore volume of the polymers on lowering the temperature to -195° at which the sorption of nitrogen is determined. It has been concluded that nitrogen vapor sorption at the nitrogen boiling point cannot be used for estimating the porosity of loosely packed polymers.