

541.183

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

***Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко,
В. А. Берестнев, В. А. Каргин***

Исследование сорбционной способности полимеров при высокой температуре, особенно кристаллических, представляет значительный интерес как при изучении структуры этих материалов, так и при определении ряда их практически важных свойств. Однако до настоящего времени известно очень небольшое количество работ, проведенных в указанном направлении, а полученные в этих работах экспериментальные данные, во-первых, весьма разрознены, а во-вторых, не всегда достаточно надежны.

В связи с этим представлялось интересным провести сорбционные измерения в каком-либо простейшем гомологическом ряду полимеров с помощью надежной аппаратуры. Настоящая работа и посвящена изучению сорбционной способности некоторых полиолефинов в установке, позволяющей получать изотермы сорбции различных низкомолекулярных веществ полимерами при температурах до 300°.

Методика измерения сорбции

Изучение сорбции полимерами различных веществ в области высоких температур связано с некоторыми экспериментальными затруднениями. Основными трудностями являются: термостатирование всей системы, измерение давления в условиях высокотемпературного термостата и дозировка адсорбата. В ряде работ предпринимались попытки обойти некоторые из этих трудностей, но предложенная аппаратура, однако, обладала рядом недостатков. Так, в работе [1] описана установка, с помощью которой можно получать изотермы сорбции воды полимерами при температурах до 150°. Однако, во-первых, эта система приспособлена лишь для определения сорбции воды, а во-вторых, установка имеет краны, через которые, по утверждению авторов, происходит утечка паров в атмосферу, и, наконец, в-третьих, позволяет проводить измерения только в области давления паров выше атмосферного.

Нами сконструирована аппаратура, недужно изолированная от окружающей среды благодаря отсутствию кранов. Дозировка адсорбата осуществляется за счет изменения температуры ампулы, в которую он залит. Измерение давления в системе определяется с помощью дифференциального манометра, служащего нуль-инструментом, а суммарное значение давления измеряется ртутным манометром, находящимся вне термостата.

Описание установки. Установка, схематически изображенная на рис. 1, состоит из пружинных весов, системы для измерения давления и ампулы с адсорбатом. Стеклянная часть аппарата заключена в два воздушных термостата с двойными стенками. Пространство между стенками заполнено асбестовой ватой. Внутренние стекла термостатов изготовлены из асбосцемента, внешние — из алюминиевого сплава. Обогрев осуществляется при помощи трех электрических нагревателей, расположенных в термостате на разных высотах. У каждого нагревателя имеется своя отдельная система регулирования. Благодаря этому удается поддерживать постоянство температуры в любой точке термостата с точностью до 1°. Температура измеряется при помощи термопар, расположенных в термостате на различной высоте. В передней стен-

ке термостата *I* имеется окно с двумя стеклами для наблюдения за изменением положения образца. Взвешивание производится при помощи пружинных весов, представляющих собой кварцевые спирали.

Давление в системе измеряется при помощи устройства, состоящего из ртутного манометра, который находится вне термостата, и дифференциального манометра, типа

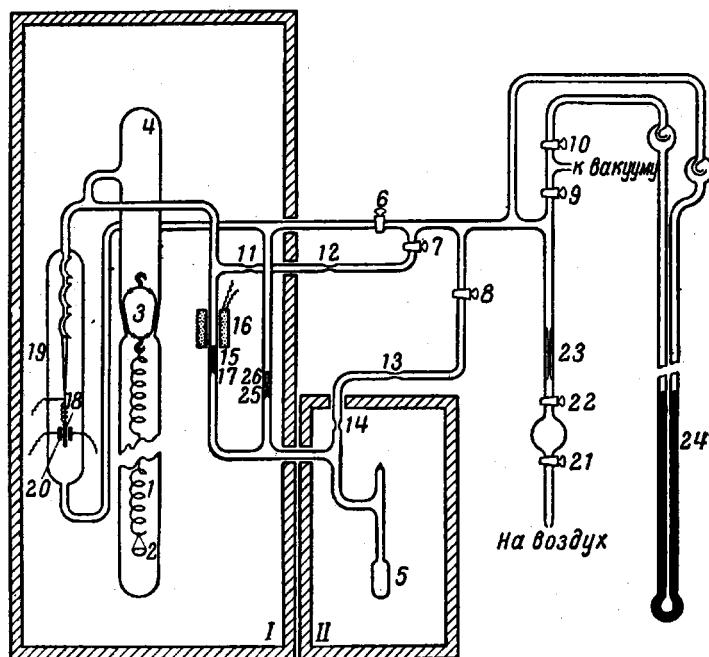


Рис. 1. Установка для измерения сорбции

манометра Бурдона [2], помещенного в термостат. Вместо иглы, перемещающейся по шкале, в манометре предусмотрен емкостной датчик, состоящий из двух неподвижных пластин и расположенной между ними подвижной пластины, закрепленной на игле манометра.

Ампула с адсорбатом находится в отдельном термостате *II*. Изменение температуры в этом термостате позволяет дозировать поступление паров адсорбата в установку.

Методика эксперимента

Кварцевая спираль 1 с образцом 2 подвешивается к полой стеклянной пробке 3, опущенной в стеклянный цилиндр 4, который имеет сужение, удерживающее пробку в неизменном положении. В ампулу 5, находящуюся в термостате *II*, заливают адсорбат. Затем цилиндр 4 и ампулу 5 запаивают. После этих подготовительных операций производится вакуумирование всей системы через краны 6—10. Для того чтобы все части установки находились только при температуре термостата, она отпаивается в местах 11, 12, 13, 14.

Температуру в термостате *I* поднимают до температуры опыта и отмечают положение образца катетометром (нулевая точка). С помощью бойка 15, поднимаемого электромагнитом 16, разбивают тонкую стеклянную перемычку 17, отделяющую образец от ампулы с адсорбатом. После этих приготовлений установка готова к сорбционному опыту.

Для создания в сорбционной установке некоторого определенного давления паров адсорбата термостат *II* нагревают до температуры, при которой давление насыщенных паров равно заданному над образцом давлению. При этом в дифференциальном манометре 19 происходит отклонение подвижной пластины 18 датчика 20, приводящее к изменению его емкости. Последнее наблюдается по отклонению от нулевого положения стрелки измерительного прибора.

Электронная схема, преобразующая изменения емкости датчика в сигнал измерительному прибору, изображена на рис. 2. Источником питания схемы служит выпрямитель, собранный на полупроводниковых диодах Д7Ж (ДГ-Ц27). Сигнал от генератора, собранного по трехточечной схеме, через катодный повторитель подается на сетку лампы 6Ж5П, служащей источником питания моста дифференциального кас-

када. В диагональ моста, плечами которого являются оба контура датчика, настроенные на частоту 4,5 мегц , включен балансный каскад, выполненный на пентодах 6Ж5П. Между анодами этих ламп включен стрелочный микроамперметр с нулем в центре шкалы. Изменение давления в системе дифференциально изменяет емкость, так как нарушается настройка контуров моста. Вследствие изменения частоты изменяется

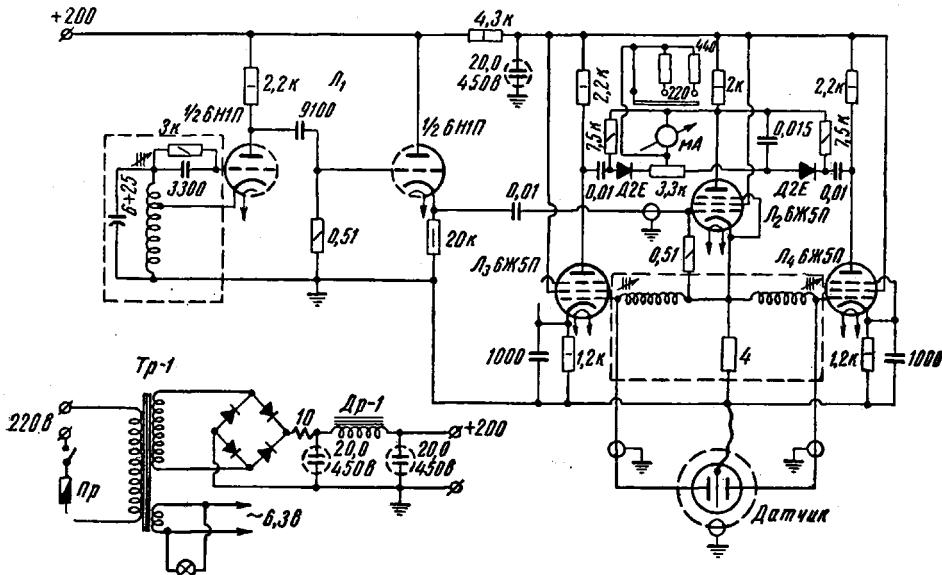


Рис. 2. Электронная схема к дифференциальному манометру

значок потенциала цепи, в которую включен микроамперметр. Чувствительность прибора можно повысить увеличением сопротивления шунта.

Для компенсации давления пара воздух подают через краны 21, 22 (см. рис. 1). Плавная подача воздуха обеспечивается буферной емкостью между кранами 21 и 22 и капилляром 23. Давление воздуха, компенсирующее давление паров, измеряется с помощью ртутного манометра 24.

После установления равновесия в системе (отсутствие изменений веса образца и давления паров), изменения температуру термостата II, задают новое давление паров, снова измеряют привес и давление паров. Для получения изотермы сорбции эта операция повторяется несколько раз.

После окончания опыта для впуска воздуха во всю установку разбивают перегородку 25 бойком 26.

С помощью описанной установки была изучена сорбция низкомолекулярных веществ рядом полимеров в диапазоне температур от 50 до 200° и получены хорошо воспроизводимые результаты.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Для изучения сорбционной способности полимеров в широком температурном диапазоне был выбран ряд полиолефинов, приведенный в таблице.

Исследованные системы

Адсорбент	Адсорбат
Полиэтилен низкого давления	н-Додекан
Полипропилен изотактический	То же
Полибутилен регулярный	н-Октан

На рис. 3 приведены изотермы сорбции н-додекана на полиэтилене низкого давления, полученные при различных температурах. Из этих данных следует, что при повышении температуры вплоть до 130° происходит постепенное увеличение сорбционной способности кристаллического по-

лимера. Изотермы, полученные при температуре 130° и выше, сливаются. Это свидетельствует о том, что температура, равная 130°, является температурой плавления полиэтилена. Однако температура плавления полиэтилена, определенная в поляризационном микроскопе, оказалась равной

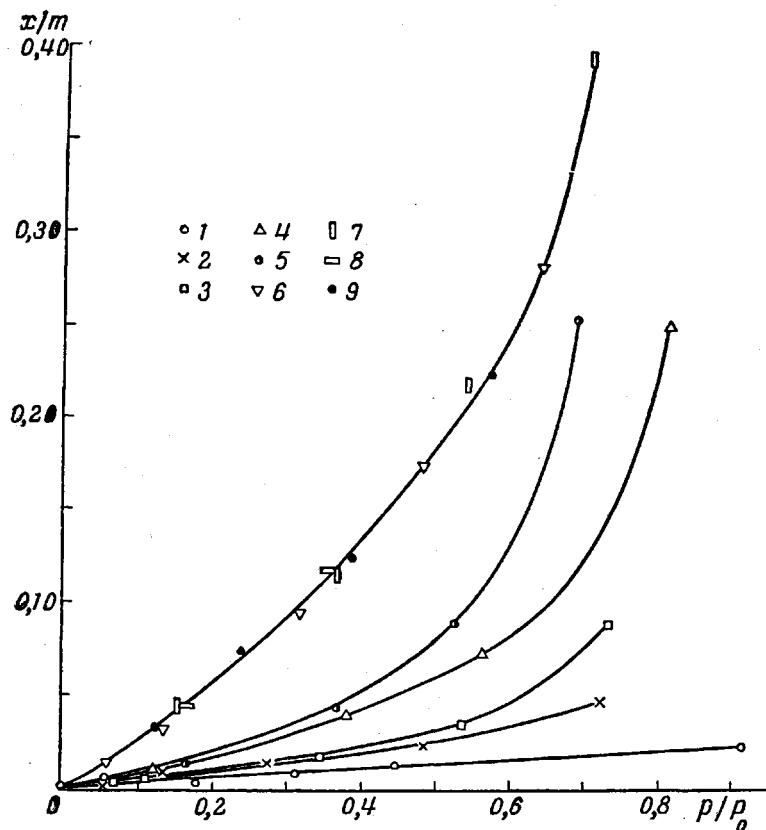


Рис. 3. Изотермы сорбции *n*-додекана полиэтиленом низкого давления при различных температурах (в °C):
1 — 75; 2 — 100; 3 — 110; 4 — 120; 5 — 125; 6 — 130; 7 — 140; 8 — 150; 9 — 200

136°. Разница в температурах плавления, определенных при помощи сорбционного и микроскопического методов, существует и у полибутилена (94 и 104° соответственно). Этот эффект, по-видимому, обусловлен пластифицирующим действием адсорбата, снижающим температуру плавления кристаллов.

На рис. 4 приведены изотермы сорбции *n*-октана полибутиленом при различных температурах. Как видно, по мере повышения температуры от 25 до 60° сорбция постепенно понижается, а затем, начиная с 60° и вплоть до плавления, растет. Это, возможно, связано с довольно рыхлой молекулярной упаковкой полибутилена при комнатной температуре вследствие наличия сравнительно больших боковых групп у макромолекул. При повышении температуры увеличивается гибкость и подвижность его цепей, что, с одной стороны, приводит к увеличению сорбционной способности, а с другой стороны, — к уплотнению молекулярной упаковки и, следовательно, к уменьшению величины сорбции. Таким образом, оба эти фактора оказывают противоположное влияние на сорбцию низкомолекулярного соединения полимером. В рассматриваемом случае до температуры 60° отчетливо преобладает второй из указанных факторов. Но уже при 50° преобладание его наблюдается лишь в области низких относительных дав-

лений пара, а при больших значениях этой величины полимер пластифицирован настолько, что превалирующую роль начинает играть первый фактор, причем такое положение сохраняется и при дальнейшем повышении температуры.

Полученные сорбционные данные позволяют оценить гибкость макромолекул в расплаве, т. е. оценить истинную гибкость цепей кристаллизующегося полимера в условиях сведенного до минимума межмолекулярного

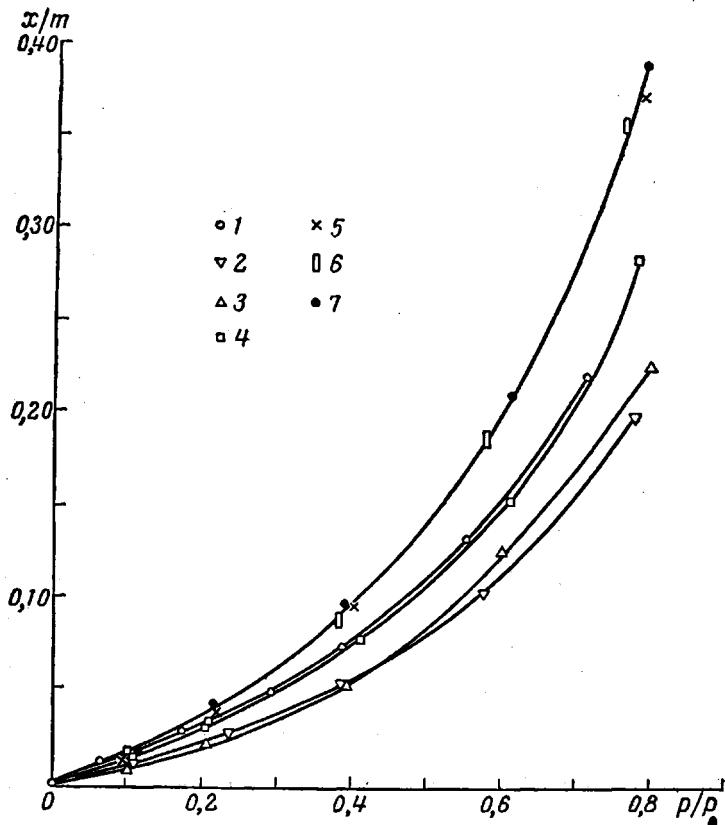


Рис. 4. Изотермы сорбции *n*-октана полибутиленом при различных температурах (в $^{\circ}\text{C}$):
1 — 25; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70; 5 — 94; 6 — 104; 7 — 115

взаимодействия. Для этого определялась величина сегмента цепи по отклонению от закона Рауля [3] поведения полимера в смеси с низкомолекулярным компонентом. Оказалось, что сегмент всех трех рассмотренных полиолефинов — полизтилена, полипропилена и полибутилена — состоит примерно из 60 атомов углерода. Однако, если учесть, что в боковых группах полипропилена содержится треть углеродных атомов, а у полибутилена — половина, то можно считать, что гибкость полизтилена характеризуется сегментом, состоящим из 60 углеродных атомов, полипропилена — из 40 и полибутилена — из 30.

Таким образом, по мере возрастания длины боковых групп повышается гибкость молекул полиолефинов, несмотря на то, что стерические затруднения при конформационных превращениях должны при этом также возрастиать. Указанный эффект обусловлен, по-видимому, тем, что увеличение размеров боковых групп уменьшает плотность упаковки молекул. Это приводит к резкому уменьшению межмолекулярного взаимодействия, вслед-

ствие чего происходит значительное повышение гибкости макромолекул, перекрывающее понижение их гибкости, обусловленное наличием стерических затруднений.

Выводы

1. Разработана аппаратура и методика измерения сорбции паров низкомолекулярных соединений полимерами при высокой температуре.
2. На основании сорбционных данных произведена оценка гибкости цепей ряда кристаллических полиолефинов в расплаве.
3. Показано, что в случае простейших полиолефинов гибкость макромолекул возрастает с увеличением длины боковых групп.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Jeffries, J. Text. Inst., 51, T 441, 1960.
2. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, Изд. ин. лит., М., 1950.
3. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 143, 590, 1962.

SORPTION OF LOW MOLECULAR COMPOUNDS BY POLYMERS AT HIGH TEMPERATURES

T. V. Gatovskaya, G. M. Pavlyuchenko, V. A. Berestnev, V. A. Kargin

Summary

The technique of measuring the high-temperature sorption of low molecular compounds by polymers has been described. The results of such measurements permitted assessment of the chain flexibility of a number of crystalline polyolefins. It has been shown that in the series of polyolefins, polyethylene, polypropylene and polybutylene, flexibility of the macromolecules increases in the order given, the corresponding segment lengths being 60, 40 and 30 carbon atoms.