

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ СОРБАТА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

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

Ранее при изучении сорбционной способности изотактического полипропилена в широком интервале температур выше и ниже температуры плавления его кристаллов, в качестве адсорбата нами был взят *n*-додекан [1]. Результаты этой работы показали, что характер сорбции при изменении температуры значительно изменяется, что, по-видимому, связано с изменениями структуры полимера при повышении температуры. Можно было предположить, что происходящие в полимере структурные изменения в какой-то степени обусловлены также взаимодействием между полипропиленом и *n*-додеканом. Если такое предположение верно, то, применяя в качестве адсорбата низкомолекулярное соединение другого класса, инертное по отношению к полипропилену, мы вправе ожидать, что и величины сорбции, и структурные изменения полимера при повышении температуры должны быть иными, чем в случае *n*-додекана. Такой инертной жидкостью по отношению к изотактическому полипропилену, по-видимому, являются низшие спирты (метанол, этиanol). Однако использование их для наших целей невозможно вследствие низкой температуры кипения этих соединений. Поэтому мы вынуждены были взять высококипящий спирт, в котором наличие довольно длинной углеводородной цепочки не исключает взаимодействия с полимером.

Для сорбционных опытов в широком интервале температур от 80 до 200° на изотактическом полипропилене в качестве сорбируемого вещества нами был выбран *n*-нониловый спирт с температурой кипения 213,5°, превышающей температуру плавления исследуемого полимера (160°).

Изотактический полипропилен представлял собой остаток после экстрагирования полимера эфиром и гептаном, молекулярный вес которого, измеренный в декалине при 135°, составлял 120 000. При помощи поляризационного микроскопа было установлено, что данный образец плавится в интервале температур 160—170°, что соответствует литературным данным.

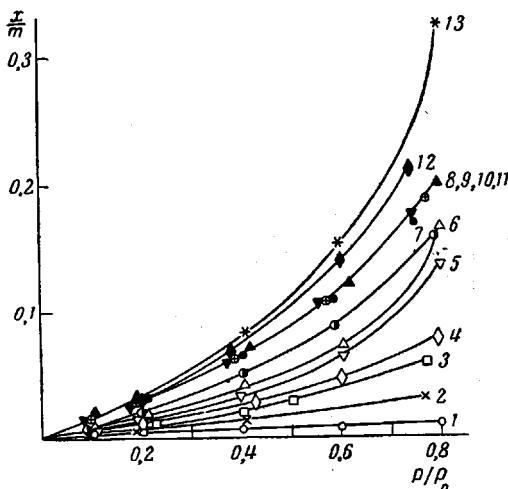


Рис. 1. Изотермы сорбции *n*-нонилового спирта изотактическим полипропиленом:

1 — 80, 2 — 110, 3 — 130, 4 — 135, 5 — 145, 6 — 150, 7 — 155, 8 — 160, 9 — 165, 10 — 170, 11 — 180, 12 — 190, 13 — 200°

Изотермы сорбции *n*-нонилового спирта изотактическим полипропиленом были получены в высокотемпературном термостате по методике,

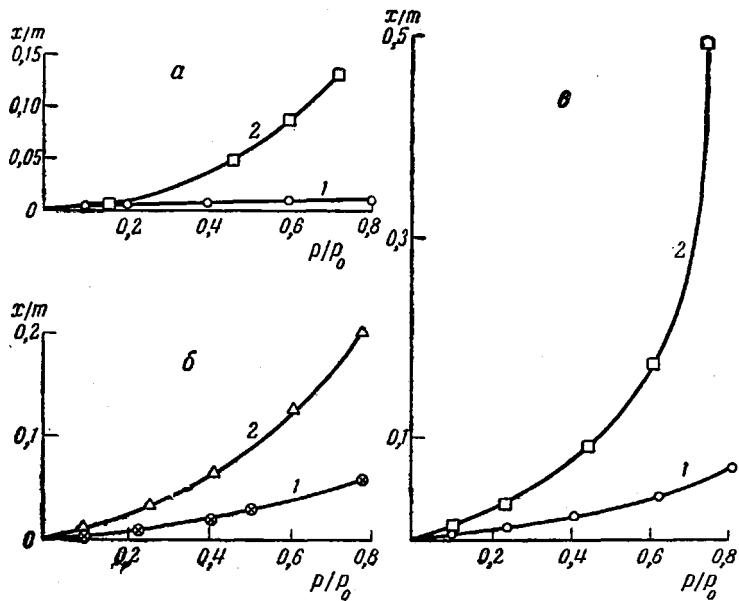


Рис. 2. Изотермы сорбции изотактическим полипропиленом:
а — при 180, б — при 130; в — при 137,5°:
1 — *n*-нониловый спирт, 2 — *n*-додекан

описанной ранее [2], и приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, величина сорбции, так же как и в случае *n*-додекана, растет с повышением температуры, но все изотермы сорбции расположены ниже, чем соответствующие изотермы *n*-додекана (рис. 2, а и б).

Как и в случае *n*-додекана, характер изотерм сорбции *n*-нонилового спирта в интервале температур от 80 до 135° не меняется. Но если в случае *n*-додекана при 137,5° наблюдается резкое изменение вида кривой (кривая круто уходит вверх при больших упругостях пара), то при сорбции *n*-нонилового спирта при этой же температуре никаких изменений хода кривой нет (рис. 2, в). Лишь при более высокой температуре (150°) наблюдается некоторое, очень слабое изменение хода кривой, которое, однако, нельзя приписать капиллярной конденсации. Этот несколько неожиданный экспериментальный факт свидетельствует о том, что реализация капиллярной конденсации обусловлена не только наличием в сорбенте пор определенного размера, но и химической природой сорбата.

Что касается изотерм сорбции при температуре плавления и выше, то оказалось, что в обоих слу-

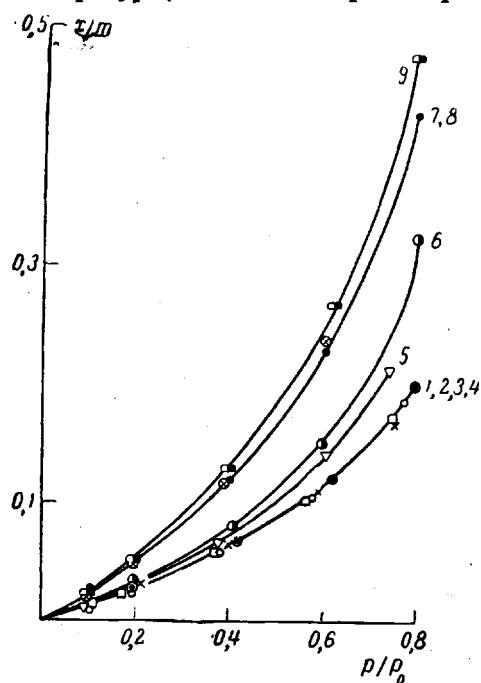


Рис. 3. Изотермы сорбции *n*-нонилового спирта и *n*-додекана изотактическим полипропиленом при 160—200°:

n-нониловый спирт: 1 — 160, 2 — 165, 3 — 170, 4 — 175, 5 — 180, 6 — 190, 7 — 200°; *n*-додекан: 7 — 160, 8 — 180, 9 — 200°

чаях (*n*-додекан и *n*-нониловый спирт) сорбция описывается одной и той же кривой при 160, 170, 180°. Поскольку 160° — оптическая температура плавления изотактического полипропилена, то упомянутые изотермы характеризуют поведение аморфного полимера. Отсюда следует, что оба сорбата не оказывают влияния на положение температурного интервала фазового перехода. Однако в обоих случаях при 200° изотерма проходит выше предыдущих изотерм. Поскольку после плавления изменение величины сорбции *n*-додекана и *n*-нонилового спирта наблюдается при одной и той же температуре (200°), можно предположить, что мы имеем дело с разрушением каких-то определенных структурных образований, сохраняющихся неизменными в расплаве, что согласуется с литературными данными [3—6].

Таким образом, сравнение результатов сорбции изотактическим полипропиленом двух адсорбатов позволяет оценить влияние химической природы на сорбционное поведение полимера, что согласуется с данными других авторов [7] и подтверждает сделанные ранее выводы [1] о структурных изменениях, происходящих в кристаллическом полимере в широком интервале температур (рис. 3).

Выводы

1. Получены изотермы сорбции *n*-нонилового спирта изотактическим полипропиленом в интервале температур 80—200°.
2. Проведено сравнение сорбционного поведения изотактического полипропилена относительно двух адсорбатов — *n*-додекана и *n*-нонилового спирта — в одном и том же интервале температур.
3. Показано, что сорбционная способность полимера растет в обоих случаях при нагревании образца.
4. Наблюдавшееся в области предплавления явление капиллярной конденсации в случае *n*-додекана, отсутствует при сорбции *n*-нонилового спирта.
5. Показано изменение сорбционной способности в случае *n*-додекана и *n*-нонилового спирта при 200°, что связывается с разрушением определенных структурных образований.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1188, 1964.
2. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Берестнев, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 5, 960, 1963.
3. E. Jenckel, Kunststoffe, 48, 459, 1953.
4. S. W. Hawkins, R. B. Richards, J. Polymer Sci., 4, 515, 1949.
5. F. P. Price, J. Amer. Chem. Soc., 74, 311, 1952.
6. E. Jenckel, Kunststoffe (Plastics) 5, 305, 1959.
7. И. Н. Розинская, П. В. Коэлов, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1964, № 1, 55.

EFFECT OF THE CHEMICAL NATURE OF THE SORBATE ON THE SORPTION CAPACITY OF CRYSTALLINE POLYMERS

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

Summary

Absorption isotherms of *n*-nonyl alcohol on isotactic polypropylene have been obtained for the temperature range 80—200° in a high temperature thermostat with the aid of a McBain balance. The sorption behavior of isotactic polypropylene with respect to two sorbates: *n*-dodecane and *n*-nonyl alcohol has been compared for the same temperature range and it has been shown that the adsorption capacity of the polymer in both cases increases with increase in temperature. Capillary condensation is observed at 137,5° for *n*-dodecane vapors, but it is absent in *n*-nonyl alcohol. The change in the sorption capacity of isotactic polypropylene at 200° with respect to both *n*-dodecane and *n*-nonyl alcohol, is ascribed to additional breakdown of the structural formations, retained without change in the melt.