

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. А. Брагина, Сб. ФХНИИ при Иркутском государственном университете им. А. А. Жданова, 1967, т. VII, стр. 149.
2. В. А. Круглова, В. Г. Липович, Н. А. Тюкавкина, Высокомолек. соед., A9, 932, 1967.
3. Н. Марк. Der Feste Körper, Leipzig, 1938; R. Houwink, J. Prakt. Chem., 157, 15, 1940.
4. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 27, 990, 1958.
5. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 144.
7. Р. I. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660, 1941; Ibid, 10, 51, 1942.
8. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1953, стр. 348.
9. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1946.
10. G. W. Schulz, M. Matx, Makromolek. Chem., 14, 52, 1954.
11. Цаянь Жень-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 48.
12. G. Meuenghoff, La Ric. Scient Suppl. A 1935, 510; L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 160.

УДК 678.01 : 53

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

A. A. Tager, M. B. Цилипопкина, Э. Б. Маковская

Известно, что значения удельной поверхности ($S_{уд}$) и суммарного объема пор (W_0) сорбентов, определенные сорбционным методом, зависят от размера молекул сорбата: чем меньше размер молекулы, тем больше величины $S_{уд}$ и W_0 . Так $S_{уд}$ и W_0 минеральных сорбентов (типа углей, силикагелей и др.), вычисленные по сорбции паров воды, азота или аргона, выше $S_{уд}$ и W_0 , определенных по сорбции органических веществ — метанола, бензола, n -гексана [1, 2]. Это связано с тем, что маленькие молекулы способны проникать в наиболее тонкие поры сорбента, поэтому $S_{уд}$ и W_0 по воде или по азоту являются более достоверными, чем значения $S_{уд}$ и W_0 по бензолу и др. Отсюда естественны стремления многих исследователей применить метод низкотемпературной сорбции паров азота для изучения плотности упаковки, или ультрамикропористости полимеров [3—7]. Эти стремления тем более понятны, что азот является практически инертным веществом по отношению к полимерному сорбенту и можно не опасаться структурных изменений сорбента в процессе сорбции.

Однако, как показали проведенные нами исследования, в случае полимеров эта закономерность не всегда соблюдается. В таблице приведены значения $S_{уд}$ и W_0 некоторых линейных и сетчатых полимеров, определенные как по сорбции паров азота (при -195°), так и по сорбции паров органических жидкостей (при 25°). Из таблицы видно, что для образцов 1—4, 12—14 наблюдается картина, аналогичная картине для минеральных сорбентов, т. е. $S_{уд}$ по азоту выше $S_{уд}$ по парам органических веществ. Для образцов 5—11 и 15—16 $S_{уд}$ и W_0 по азоту меньше $S_{уд}$ и W_0 , рассчитанных по сорбции даже таких крупных молекул, как молекулы n -гексана.

Такая аномальная зависимость связана, по-видимому, с уплотнением твердых сорбентов при понижении температуры до -195° , при которой

Значения удельных поверхностей и суммарного объема пор полимерных сорбентов

Образец, №	Полимер	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г		Суммарный объем пор W_0 , см ³ /г		Органический сорбат
		по азоту	по органическим веществам	по азоту	по органическим веществам	
Линейные полимеры						
1	Поливинилацетат	0,5	~ 0	--	--	н-Гексан
2	Полиэтилен	2,8	~ 0	--	--	Метанол
3	Политетрафторэтилен	4,1	~ 0	--	--	Метанол
4	Саран	3,8	~ 0	--	--	Бензол
5	Целлюлоза	9,0	42,6	--	0,032	н-Гексан
6	Этилцеллюлоза	17,2	73,1	--	--	н-Гексан
7	Полистирол	--	--	0,001	0,030	Метанол
Сетчатые полимеры						
8	Сополимер стирола с 4% <i>n</i> -ДВБ *	0	5,1	0	0,030	Метанол
9	Сополимер стирола с 20% <i>n</i> -ДВБ	0	17,2	0	0,072	Метанол
10	Полимер на основе <i>n</i> -ДВБ (100%)	0	62,7	0	0,080	Метанол
11	Сополимер стирола с 4% <i>n</i> -ДВБ	0	3,2	0	0,034	Метанол
12	Сополимер стирола с 20% <i>n</i> -ДВБ **	70,7	55,0	--	0,320	Метанол
13	Сополимер стирола с 60% <i>n</i> -ДВБ **	278,4	88,4	--	0,460	Метанол
14	Полимер на основе 100% <i>n</i> -ДВБ **	423,8	94,2	--	0,440	Метанол
15	Анионит фирмы «Зеролит»	--	--	0	0,044	CCl ₄
16	Анионит на основе хлорметилированного полистирола	--	--	0	0,036	CCl ₄

* *n*-ДВБ — *n*-дивинилбензол.

** Получен в среде 70%-ного н-гептана.

проводится сорбция паров азота. Увеличение плотности или уменьшение удельного объема $V_{уд}$ с понижением температуры наблюдается для всех твердых тел. Однако коэффициенты объемного расширения β твердых тел могут сильно отличаться друг от друга. Так, для минеральных сорбентов значения этих коэффициентов невелики: для корборунда коэффициент объемного расширения равен $2,0 \cdot 10^{-5}$ (при температуре от 25 до 100°), для глины — $1,8 \cdot 10^{-5}$ (при 0—100°), для угля — $1,6 \cdot 10^{-5}$ см³/град (при 40°) [8]. Это означает, что при понижении температуры на 200° $V_{уд}$ сорбента изменяется всего на 0,002—0,003 см³. По существу, эти изменения связаны с изменением свободного объема тела, т. е. с изменением его суммарного объема пор. Если принять W_0 равным 0,1—0,5 см³/г (W_0 активных углей) [9], то температурное изменение W_0 составит всего 3%. Следовательно, пористость угля при 25 и —195° практически одна и та же, а вследствие малого размера молекул азота и их конденсации в тонких порах $S_{уд}$ и W_0 угля по азоту всегда больше $S_{уд}$ и W_0 по бензолу, н-гексану и др.

По величине коэффициентов объемного расширения полимеры занимают промежуточное положение между минеральными твердыми телами ($\beta \approx 10^{-5}$ см³/град) и жидкостями ($\beta \approx 10^{-3}$ см³/град). Для плотно упакованных линейных кристаллических полимеров значения β того же по-

рядка, что и для минеральных сорбентов (например, для полиэтилена β , рассчитанный на основании данных работы [10], составляет $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{град}$). Поэтому удельная поверхность полиэтилена, политетрафторэтилена, сарана по азоту больше $S_{\text{уд}}$, рассчитанной по сорбции паров *n*-гексана и метанола (см. таблицу).

Коэффициенты объемного расширения полимеров, молекулы которых при комнатной температуре упакованы рыхло, на порядок выше, чем у плотноупакованных полимеров. Так, для целлюлозы β равен $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$ (определенный нами в диапазоне температур от $+25$ до -30°), для полистирола β составляет $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$ (вычисленный по данным [11] при $+50-200^\circ$). При таких значениях β свободный объем полимера при изменении температуры на 200° уменьшится на $0,1 \text{ см}^3$, т. е. очень существенно. Следовательно, при -195° неплотности в структуре полимера становятся малодоступными для проникновения даже малых молекул азота. Поэтому $S_{\text{уд}}$ и W_0 образцов 5-7, определенные по азоту, меньше $S_{\text{уд}}$ по метанолу и *n*-гексану.

Из таблицы следует, что для ряда пространственных полимеров (образцы 8-11, 15-16) $S_{\text{уд}}$ и W_0 по азоту меньше по сравнению с $S_{\text{уд}}$ и W_0 , вычисленными по сорбции паров метанола и CCl_4 . Однако сополимеры стирола с дивинилбензолом, имеющие развитую пористость (образцы 12-14), ведут себя так же, как и минеральные сорбенты: $S_{\text{уд}}$ по азоту больше $S_{\text{уд}}$ по парам метанола. Это, по-видимому, связано с тем, что при охлаждении пространственные полимеры также подвергаются структурным изменениям, которые весьма существенны для сорбентов с не очень развитой пористостью и составляют небольшой процент от общего объема пор у очень пористых сорбентов.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал указывает на то, что метод низкотемпературной сорбции паров азота не всегда может дать правильные представления о пористости полимерных сорбентов. Значительное уплотнение полимеров при охлаждении до очень низких температур свидетельствует о существовании достаточно подвижных при этих условиях элементов структуры. По-видимому, такими элементами являются надмолекулярные структуры, подвижность которых недавно была обнаружена [12] для кристаллических полимеров при низких температурах.

Выводы

Показано, что метод низкотемпературной сорбции паров азота может применяться для оценки пористости полимерных сорбентов при условии незначительного изменения их плотности с понижением температуры, что соблюдается для плотноупакованных кристаллических полимеров, имеющих низкие значения коэффициентов объемного расширения, и жестких сорбентов пространственного строения, обладающих развитой внутренней поверхностью.

Для не очень пористых рыхлоупакованных полимеров, имеющих коэффициент объемного расширения $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{град}$, вследствие заметного их уплотнения при охлаждении метод низкотемпературной сорбции паров азота дает заниженные значения пористости.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 535.
2. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, 144, 602, 1962.
3. J. W. Rowen, B. L. Blaine, Industr. and Engng Chem., 39, 1659, 1947.
4. Н. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., 21, 330, 1959.
5. E. T. Thode, J. W. Swenson, J. J. Becher, J. Phys. Chem., 62, 1036, 1958.
6. R. Kunin, E. F. Meitzner, J. A. Oline, S. A. Fisher, N. Frish, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 1, 140, 1962.

7. J. Seidl, J. Malinsky, E. Kreicar, Chem. průmysl, 1965, № 7, 414.
 8. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1951, т. 1, стр. 642; Краткий справочник химика, Изд-во «Химия», 1962, стр. 288.
 9. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд-во АН СССР, 1956.
 10. Ли Ли-шен, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
 11. V. K. Ueberreiter, G. Kanig, Z. Naturforsch., 6a, 551, 1951.
 12. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
-

УДК 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, В. М. Лукьянович,
Э. И. Евко*

В основе получения наполненных полимеров лежит взаимодействие с ними твердой дисперсной фазы, величина которого может быть повышена для неактивных минеральных наполнителей путем адсорбционного модифицирования их поверхностно-активными веществами (ПАВ). Характер и прочность возникающих при этом структур обусловливают свойства наполненных полимерных материалов (растворов и пленок) и зависят от ряда факторов: природы ПАВ, полимеров и растворителей, степени покрытия поверхности частиц наполнителя адсорбционным слоем модификатора, степени объемного наполнения систем твердой дисперсной фазой [1—4].

В частности, было установлено, что повышение прочности наполненных полимерных систем происходит не монотонно с увеличением степени покрытия поверхности частиц наполнителя адсорбционным слоем хемосорбирующихся ПАВ, а проходит через максимум, соответствующий неполному покрытию поверхности модификатором.

От природы растворителя зависит наличие или отсутствие эффекта структурообразования вследствие модифицирования в наполненных полимерных системах, что согласуется с различными свойствами полимера в этих растворителях. В случае перхлорвнила (ПерХВ) при использовании модификатора, гидрофобизирующего частицы твердой фазы (длинноцепочечные амины и кислоты) (рис. 1) упрочнение системы имеет место в растворах полимера в толуоле, отличающихся наибольшей вязкостью (рис. 2) и наличием адсорбции из них ПерХВ на поверхности частиц [5], в противоположность ацетону, бутилацетату и другим полярным растворителям.

Цель настоящей работы — установление различий в структуре наполненных полимеров с помощью методов электронной микроскопии в сопоставлении с их физико-химическими и физико-механическими свойствами. В качестве объекта исследования использовали перхлорвинил (в виде растворов и пленок), наполнитель — двуокись титана (рутин), модифицированная октадециламином (ОДА).

Методика приготовления и определение прочности суспензий в растворах ПерХВ (P_m , дин/см²) и наполненных полимерных пленок (P_t , кГ/см²) описаны в [1, 2]. Для электронно-микроскопических исследований структуры, образованной частицами TiO_2 в наполненных пленках ПерХВ применяли метод кислородного травления [6] сколов этих пленок и углеродных реплик с последующим оттенением их платиной. Условия травления для всех образцов были идентичны; время травления 25 мин. При исследовании структуры ненаполненных пленок использовали ту же методику, но травление (в течение 15 мин.) подвергали только поверхность пленки, а не ее сколы.