

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 5

УДК 678.01:54

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ \*

Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова

Работами многих исследователей было установлено существование достаточно узкой области критической концентрации полимеров в растворах, когда достигается однородная сегментная плотность [1]. Согласно ряду исследований [2—5], зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg c$ , где  $\eta$  и  $c$  — соответственно вязкость и концентрация раствора полимера, — представляют собой две пересекающиеся прямые. Их точка пересечения соответствует критической концентрации полимера в данном растворителе. Вместе с тем, в других исследованиях [1, 6] было найдено, что зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg c$  для полимерных систем изображаются плавными кривыми, которые вне более или менее узкой области критических концентраций действительно можно аппроксимировать прямыми.

При достижении области критических концентраций число зацеплений между клубками макромолекул в растворе делается достаточным для создания однородной сегментной плотности. Когда концентрация полимера в растворе выше критической, эта плотность, по мнению ряда авторов [1, 7], остается однородной, но повышается с увеличением концентрации.

В связи с проблемой образования надмолекулярных структур в растворах интересно попытаться получить макромолекулярный скелет, более или менее точно отвечающий структуре раствора. В этом отношении перспективен метод приготовления аэрогелей. До последнего времени он использовался для удаления дисперсионной среды из псевдогелей и из биологических объектов (в последнем случае он часто называется методом лиофилизации).

Известно два метода приготовления аэрогелей. Первый метод — аэрогели могут быть получены из псевдогелей или растворов при температурах выше критической температуры дисперсионной среды или растворителя; второй метод, широко используемый в биологии, представляет особый интерес для получения аэрогелей из растворов полимеров. Это — сублимационная сушка. Сущность метода сублимационной сушки заключается в испарении дисперсионной среды или растворителя из псевдогеля или растворов в замороженном состоянии. При этом полностью устраняется действие капиллярных сил, которые вызывают контракцию нежного скелета аэрогеля. Метод сублимационной сушки пригоден для растворов тех полимеров, температура стеклования которых значительно выше температуры исследования и использования аэрогелей. В таком случае жесткость макромолекул и надмолекулярных образований может быть достаточной для сохранения стабильности скелета аэрогеля. Вместе с тем, при

\* Доложено на Симпозиуме «Структурные проблемы в современной химии и физике полимеров», Январь, 1967 г.

использовании кристаллизующихся растворителей возникает очень важный вопрос о вымораживании полимера при кристаллизации растворителя, что может искажать истинную структуру исходного раствора.

Задачи настоящей работы заключались в следующем. Во-первых, нужно было разработать методику получения аэрогелей из растворов полимеров, определив влияние режимов их замораживания и сублимационной сушки на удельные поверхности получающихся аэрогелей. Во-вторых, было интересно сравнить зависимость вязкостей и удельных поверхностей аэрогелей, получаемых из этих растворов, от концентрации полимера в растворе. Это надлежало осуществить, прежде всего, для тех областей концентраций растворов, которые примыкают к области критических концентраций, определяемых, как указано выше, по зависимости вязкости растворов от концентрации в них полимеров. Кроме того, определение удельных поверхностей аэрогелей важно как метод оценки эффективности способов их получения, но на это не обращается внимания в многочисленных руководствах, в которых описывается сублимационная сушка — лиофилизация.

### Экспериментальная часть \*

**Объекты исследования.** Использовали четыре образца аморфного полистирола (ПС-I, ПС-II, ПС-III, ПС-IV) с молекулярными весами  $M_v \approx 7 \cdot 10^4$ ;  $4,9 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^5$  и  $2,39 \cdot 10^5$ . Они были получены супензионной, эмульсионной, блочной и анионной полимеризацией, соответственно.

Образец ПС-IV представлял собой монодисперсный полистирол марки S-111 ( $\bar{M}_v / M_n = 1,08$ ). Молекулярный вес образцов определяли по характеристической вязкости при  $25^\circ$  в толуоле согласно [8]. В интервале температур  $25$ — $45^\circ$  плотность полистирола принимали равной  $1,05 \text{ г/см}^3$ .

Были исследованы также два образца циклонинейного полифенилсилоксана (ПФС) [9, 10]. Молекулы его имеют спиралевидную форму и состоят из двух полисилоксановых цепей, спитых полисилоксановыми связями и обрамленных фенильными радикалами. Такая форма молекул придает им большую жесткость, что обуславливает высокую температуру стеклования полимера ( $300^\circ$ ). Молекулярный вес ПФС, использовавшегося в опытах по определению критической концентрации, равен  $1 \cdot 10^6$ ; при исследовании адсорбционных свойств аэрогелей ПФС использовали полимер с молекулярным весом  $5 \cdot 10^5$ . Эти молекулярные веса были рассчитаны по значениям характеристической вязкости его раствора при  $20^\circ$  в бензоле согласно [11]. В диапазоне температур ( $15$ — $45^\circ$ ) плотность образцов ПФС была принята равной  $0,9 \text{ г/см}^3$  [12].

При получении аэрогелей методом сублимационной сушки приходится пользоваться легко летучими растворителями с высокими температурами плавления. Поэтому растворителями для образцов ПС были выбраны бензол и циклогексан, которые являются для них соответственно хорошим и плохим ( $\theta$ -температура для ПС в циклогексане, согласно [13], составляет  $34^\circ$ ). Растворителем для ПФС был бензол. Плотности бензола и циклогексана при  $20^\circ$  принимались равными  $0,879$  и  $0,779 \text{ г/см}^3$ ; температурные коэффициенты объемного расширения —  $1,24 \cdot 10^{-3}$  и  $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ .

Использованные растворители высокой чистоты дополнительно перекристаллизовывали и перед приготовлением растворов полимеров перегоняли над металлическим натрием. Плотности растворов ( $\rho$ ) вычисляли при допущении [14], что изменений объемов при растворении полимеров не происходит, т. е. что объемы полимера и растворителя в растворе аддитивны. Поэтому  $1/\rho = w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2$ , где  $w_1$ ,  $\rho_1$  — весовая доля и плотность растворителя;  $w_2$ ,  $\rho_2$  — весовая доля и плотность полимера.

**Методы исследования.** Приготовление растворов. Растворы образцов ПС в бензole малых концентраций или низкого молекулярного веса полимера готовили без нагревания перемешиванием до получения гомогенной системы. Так же готовили растворы ПФС. Растворы больших концентраций или высокомолекулярного ПС в бензоле, а также все растворы в циклогексане готовили при нагревании с обратным холодильником при медленном перемешивании. Для контроля за изменением концентраций растворов вследствие возможного испарения растворителя выборочно определяли вес полимера в определенном объеме раствора, для чего раствор разбавляли, полимер осаждали метанолом, промывали и высушивали до постоянного веса. Относительное изменение концентрации не превышало 1%.

Плотности растворов измеряли дилатометрическим способом и вычисляли при допущении, что изменений объемов при растворении полимеров не происходит, т. е.

\* В работе принимала участие Н. Н. Недумова.

что объемы полимера и растворителя в растворе аддитивны. Известно, что при растворении достаточно жесткоцепных полимеров, какими являются полистирол и полифенилсилоксан, принцип аддитивности нарушается, особенно в области высоких концентраций, т. е. удельный объем раствора меньше суммы удельных объемов полимера и растворителя [15]. Сопоставление значений плотностей растворов, полученных экспериментально и рассчитанных, позволило оценить степень отклонения от принципа аддитивности. Было установлено, однако, что отклонение величин плотности, полученных дилатометрически, от рассчитанных значений, в исследованном интервале концентраций не превышает 2–2.5%.

**Измерение вязкости.** Измерение вязкости растворов (до  $\sim 60$  пуз.) проводили на вискозиметрах Уббелоде с висящим уровнем. Для более вязких растворов был использован метод падающего шарика. Измерения осуществляли в герметически закрываемом стеклянном цилиндре диаметром около 25 мм и высотой  $\sim 210$  мм; при измерениях использовали стальные шарики диаметром 2 и 3.25 мм. Расчет вязкости проводили по формуле Факсена и Ладенбурга [16].

Для проверки корреляции двух указанных методов определения вязкости исследовали 12%-ный раствор ПС-II. Результаты опытов по измерению вязкости на вискозиметрах Уббелоде и по методу падающего шарика согласовывались с точностью 1–2%.

Вязкость растворов ПС в циклогексане определяли при 34.4; 45 и 55°; вязкость ПС в бензоле — при 25, 35 и 45°; вязкость ПФС в бензоле — при 15; 25; 35 и 45°. Температуру при всех измерениях вязкости поддерживали с точностью  $\pm 0.05^\circ$ . Ниже показано, что измеряемая указанными методами вязкость является наибольшей ньютоновской вязкостью и обозначается  $\eta_0$ .

**Получение аэрогелей.** Вакуумная установка для получения аэрогелей полимеров, представленная схематически на рис. 1, состоит из сосуда 1 с высушиваемым образцом 2, ловушки 3, охлаждаемой жидким азотом в сосуде Дьюара 4, и вакуумных насосов. В системе создается вакуум порядка  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  мм, который измеряется при помощи манометрических ламп 6 и 7. Так как процесс сублимирования проводился при определенном температурном режиме, то сосуд с образцом в ходе опыта термостатировался в сосуде Дьюара 5.

Существенно важным этапом при получении аэрогелей полимеров является подготовка образцов к сублимационной сушке. Было установлено, что скорость замораживания растворов сильно влияет на структуру аэрогелей и на воспроизводимость образцов, особенно для полимеров с более гибкими макромолекулами (с более низкой температурой стеклования). Это четко проявилось в опытах с ПС. Так, например, при замораживании 20%-ного раствора ПС-I в бензоле выливанием его в жидкий азот был получен аэргель с удельной поверхностью, равной  $185 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если этот же раствор замораживали перед сублимацией при  $-10^\circ$ , то величина удельной поверхности составляла только  $16 \text{ м}^2/\text{г}$ . Очевидно, что для получения образцов аэрогелей полимеров со структурой, наиболее близко отвечающей той, которая существует в растворах, и для хорошей воспроизводимости результатов опытов следует замораживать растворы как можно быстрее, что влияние процесса вымораживания полимера во время кристаллизации растворителя и приводит к получению образцов с низкой удельной поверхностью и неоднородной по объему структурой.

Температурный режим процесса сублимационной сушки также имеет большое значение при получении аэрогелей полимеров. Скорость этого процесса определяется в основном скоростью подвода тепла извне к образцу. При достаточно глубоком вакууме и незначительном подводе тепла температура высушиваемого объекта понижается настолько, что заметно уменьшается скорость сублимации. Излишнее повышение температуры может оказаться «роковым» для образца, так как приток тепла к образцу извне будет превышать расход тепла на сублимирование растворителя, и процесс в результате плавления образца превратится в обычную вакуумную сушку.

Для определения оптимального температурного режима сублимационной сушки была измерена удельная поверхность аэрогелей ПС-II, полученных из бензольного раствора одной и той же концентрации при различных температурах сублимации и давления в системе  $10^{-3}$  мм. Образцы замораживали при  $-40^\circ$ . Результаты этого исследования приведены ниже.

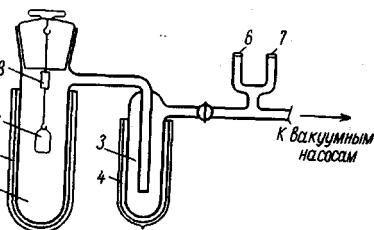


Рис. 1. Схема установки для получения аэрогелей

Температура опыта, $^\circ\text{C}$	—60	—50	—30	—20	—10	—5	0
Удельная поверхность аэро- гелей, $\text{м}^2/\text{г}$	58	57	49	48	45	45	24

Видно, что процесс получения аэрогелей с высокоразвитой поверхностью следует вести при достаточно низких температурах. В этом случае, по-видимому, образуются аэрогели, наиболее точно отвечающие структуре полимерных молекул в растворе.

В работе [17] удельная поверхность ПС, полученного после возгонки бензола, оказалась очень малой, вероятно, потому, что сублимация растворителя была проведена при слишком высокой температуре ( $0^\circ$ ) и большом остаточном давлении (1 мм), что способствовало достаточно быстрому подводу тепла к образцу. В этих условиях бензол не был полностью закристаллизован, что должно было приводить к стягиванию скелета полимера менисками жидкости.

Для изучения кинетики процесса получения аэрогелей полимеров методом сублимационной сушки и определения времени, необходимого для практического полного завершения процесса, использовали метод непрерывной регистрации изменения веса высушиваемого полимера [18].

Замороженный образец укрепляли на пружинных весах, у которых на пружинящие элементы наклеены тензометрические датчики. Тензодатчик был соединен с самописцем, регистрирующим весь процесс сублимирования. Чувствительность установки составляла 0,1 г. Навеска образцов была около 20 г. Непрерывный контроль за кинетикой процесса осуществляли с погрешностью порядка 1% до достижения постоянного веса.

На рис. 2 приведены кривые, показывающие изменение веса высушиваемых образцов ПС-II из бензольных растворов одной и той же концентрации (2 вес. %) во времени. Время, необходимое для удаления растворителя из образца в зависимости от температуры сублимационной сушки, определяли по достижении постоянного веса образца при данной температуре. Это время увеличивается с понижением температуры. Так, при температуре  $-50^\circ$ , являющейся достаточно низкой для получения аэрогелей ПС с высокоразвитой поверхностью из бензольных растворов, это время составляет более 11 час., тогда как при  $-5^\circ$  растворитель почти полностью сублимируется уже за 4 часа.

На основе исследования режимов замораживания и сублимационной сушки образцов использовали следующий режим получения аэрогелей: растворы быстро замораживали в жидком азоте; удаление основной

Рис. 2. Кинетика сублимационной сушки при  $-5^\circ$  (1);  $-10^\circ$  (2);  $-30^\circ$  (3) и  $-50^\circ$  (4) (на оси ординат  $K$  — отношение веса образца в каждый данный момент времени к исходному)

массы растворителя производили при  $-50^\circ$  и остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм.

Важной характеристикой процесса получения аэрогелей является усадка образцов, под которой понимается относительное уменьшение объема исходного раствора при сублимировании растворителя. Для определения усадки аэрогелей растворы полимеров вливали в градуированные пробирки, замораживали в жидком азоте, после чего измеряли объем замороженного раствора. После сублимирования растворителя измеряли размеры полученного аэрогеля и вычисляли усадку.

Определение удельной поверхности. Определение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) аэрогелей полимеров осуществляли в объемной установке низкотемпературной адсорбцией криптона [19]. Величину  $S_{уд}$  рассчитывали из изотерм по уравнению БЭТ [20]. Площадь, занимаемая молекулой криптона в плотном monosлое  $\omega_{mk}$ , принимали равной  $21,5 \text{ A}^2$  [19]. Значение  $\omega_{mk}$  (плотность упаковки в monosлое) несколько зависит от природы адсорбирующей поверхности.

Учитывая то, что при низких температурах, при которых производили адсорбционные измерения, может наблюдаться сжатие полимерных образцов, полученные значения удельных поверхностей могут быть пониженными.

### Результаты опытов и обсуждение

В литературе, как уже было сказано выше, описаны два типа кривых зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$ . Они могут изображаться плавными кривыми, которые выше определенной концентрации аппроксимируются прямыми. Критические концентрации на кривых этого типа соответствуют точке перехода зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$  в прямую. В этом смысле критические концентрации означают как бы завершение процесса формирования трехмерной флюктуационной сетки и переход к ее уплотнению. В то же время по литературным данным [2—5] зависимости  $\lg \eta_0$  —  $\lg c$  представляют собой две пересекающиеся прямые.

По данным измерения вязкости были построены кривые зависимости вязкости от концентрации раствора. Они представлены на рис. 3, a — d.

Как видно из этих рисунков, зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$  изображаются плавными кривыми, которые выше определенной концентрации можно практически аппроксимировать прямыми. Кривые на рис. 3 имеют вид, аналогичный кривым, приведенным в работах [1, 6, 14].

Критические концентрации отвечают точке перехода кривой  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$  в прямую. Они показаны стрелками у оси абсцисс. Для растворов ПФС (рис. 3, г) было затруднительно определить критическую концентрацию не-

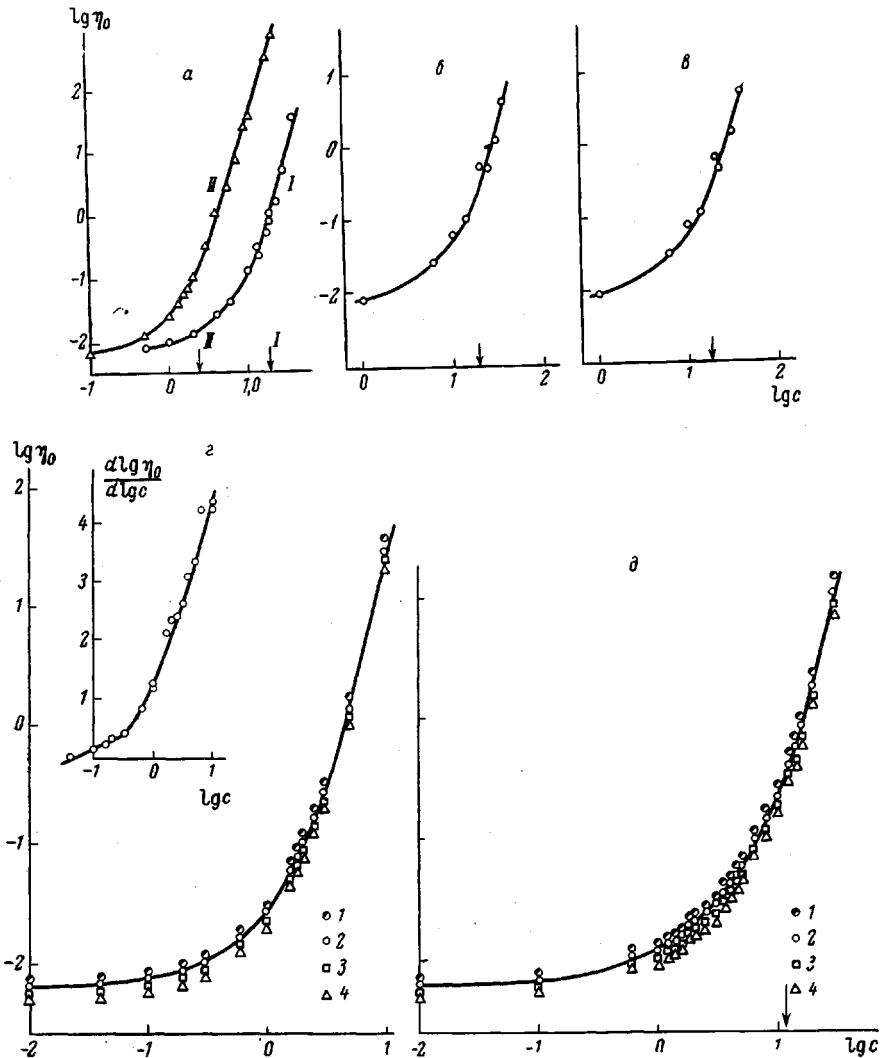


Рис. 3. Зависимость вязкости от концентрации:

а — для растворов ПС-І и ПС-ІІ в бензоле при 25°; б и в — ПС-І в циклогексане при 34,4 и 45°, соответственно; г — ПФС и д — ПС-ІV в бензole при 15 (1); 25 (2); 35 (3) и 45° (4)

косредственno по кривой  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$ . Однако зависимость первой производной функции  $\lg \eta_0 = f(\lg c)$  имеет точку излома (рис. 3, г) при концентрации, близкой к 0,3 %. Эта концентрация была принята критической.

Из рассмотрения рис. 3, б и в видно, что критическая концентрация растворов в плохом растворителе несколько повышается с удалением от  $\theta$ -температуры и слабо зависит от природы растворителя.

Исследованные образцы полистирола ПС-І, ПС-ІІ и ПФС имеют достаточно широкое молекулярновесовое распределение. Поэтому было интересно выяснить, не является ли такой плавный переход в области, предшест-

вующей критической концентрации, следствием полимолекулярности полимера. Для этой цели был исследован мономолекулярный образец ПС-IV. В результате измерения вязкости растворов ПС-IV различной концентрации при 15; 25; 35 и 45° была получена кривая  $\lg \eta_0 - \lg c$ , представленная на рис. 3, δ, и имеющая вид, аналогичный зависимости вязкости от концентрации для остальных полимеров. Отсюда можно сделать вывод о том, что полимолекулярность образцов не оказывает существенного влияния на форму кривых  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$ .

Таблица 1

Энергия активации вязкого течения растворов ПС-II и ПФС в бензole

Концентра- ции, вес. %	Энергия активации $E$ , ккал/моль	
	ПС-II	ПФС
0,1	2,76	2,76
4,0	2,99	3,22
10,0	4,14	4,6
14,0	5,3	—

По данным о температурной зависимости вязкости были рассчитаны значения энергии активации вязкого течения растворов ПС-II и ПФС. Эти данные представлены в табл. 1.

Перейдем к сопоставлению экспериментально полученных значений критических концентраций по результатам измерения вязкости растворов с рассчитанными, пользуясь параметрами теории свободного объема. В работе [21], где успешно использовали этот метод, было показано, что уравнения, основанные на допущении об аддитивности свободных объемов полимера и растворителя, могут с достаточной точностью предсказать зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации. Для их значений выше и ниже критической концентрации эти уравнения, согласно [21], записываются так:

$$\ln(\eta|_B) = 4 \ln c + [\Phi_2 f_2 + (1 - \Phi_2) f_1]^{-1}, \quad (1)$$

$$\ln(\eta|_{B'}) = \ln c + [\Phi_2 f_2 + (1 - \Phi_2) f_1]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $c$  — весовая концентрация полимера в растворе;  $\Phi_2$  — его объемная доля;  $f_1$  и  $f_2$  — парциальные свободные объемы растворителя и полимера  $B$  и  $B'$  — константы для концентрации выше и ниже критической;  $\eta$  — вязкость, равная  $(\eta_0 - \eta_s)$ , причем  $\eta_s$  — вязкость растворителя. Что касается  $\Phi_2$ , то эту величину находят, принимая отсутствие контракции при разбавлении полимеров.

Точка пересечения кривых, отвечающих уравнениям (1) и (2) и построенных в координатах  $\lg \eta$  от  $w_2$ , где  $w_2$  — весовая доля полимера в растворе, соответствует критической концентрации ( $c_{kp}$ ). Значения  $f_1$  и  $f_2$  были подсчитаны, согласно [22], из уравнения

$$f = f_c + \alpha_f (T - T_c), \quad (3)$$

где  $f_c$  — свободный объем при температуре стеклования;  $\alpha_f$  — температурный коэффициент расширения свободного объема, равный разности температурных коэффициентов объемного расширения вещества в жидком и стеклообразном состоянии ( $\alpha_f = \alpha_l - \alpha_c$ ). Уравнение (3) справедливо при  $T \geqslant T_0 = T_c - \frac{f_c}{\alpha_f}$ . Для ПС можно принять следующие значения параметров в уравнении (3):  $T_c = 373^\circ K$ ;  $f_c = 0,025$ ;  $\alpha_f = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  [22]. Так как вязкость растворов ПС измеряли только до  $45^\circ$ , то величину  $f_2$  принимали равной нулю.

Значения свободного объема для бензола и циклогексана при  $25-45^\circ$  также подсчитываются по уравнению (3). Так как в литературе отсутствуют данные о температурах стеклования этих углеводородов,  $T_c$  бензола и циклогексана оценивали по формуле  $T_c \cong 0,65 T_{pl}$ , где  $T_{pl}$  — температура плавления углеводорода,  $^\circ K$ . Тогда  $T_c$  для бензола и циклогексана равна примерно  $-91^\circ$ . Принимая коэффициент объемного расширения для веществ в стеклообразном состоянии  $\alpha_c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  и пользуясь при-

веденными выше значениями коэффициентов объемного расширения этих углеводородов, получаем  $a_f$  для бензола и циклогексана, равный  $1,1 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ . Пользуясь этими значениями, можно найти  $f_1$  для бензола и циклогексана при различных температурах и определить зависимость вязкости от концентрации полимера в растворе согласно уравнениям (1) и (2). Полученные таким образом кривые зависимости  $\lg(\eta|_B)$  и  $\lg(\eta|_{B'})$  от  $w_2$  были сопоставлены с экспериментальными данными в координатах  $\lg(\eta_0 - \eta_s)$  от  $w_2$  (рис. 4, а — г).

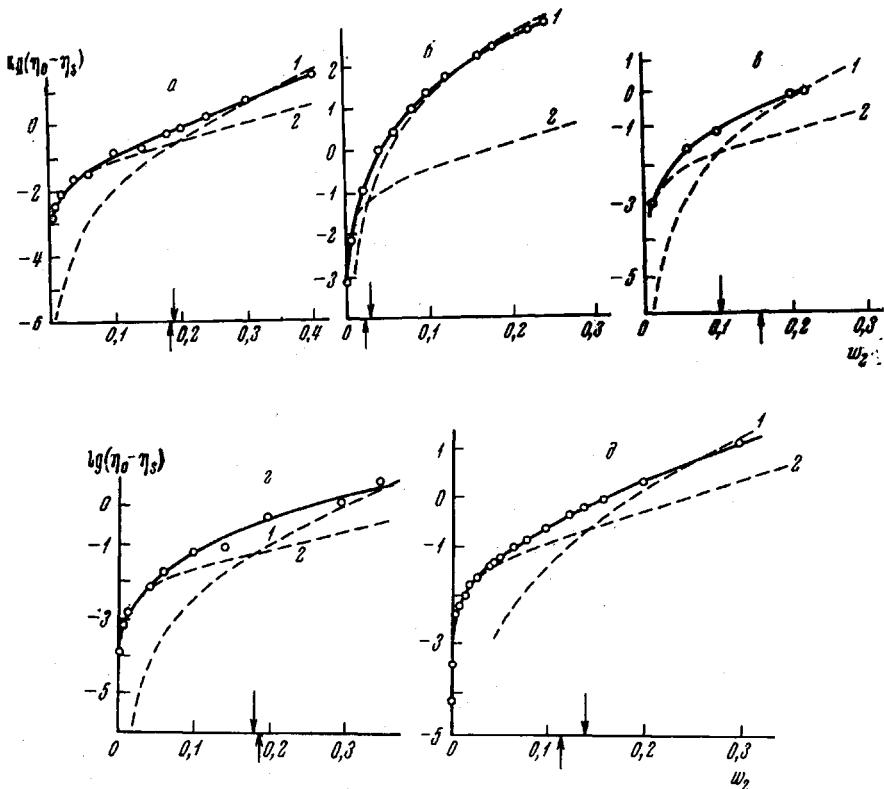


Рис. 4. Сопоставление измеренных экспериментально и полученных расчетом зависимостей вязкости от концентрации:

а — для растворов PC-I и б — PC-II в бензоле при 25°; в, г — PC-I в циклогексане при 34,4 и 45°, соответственно; д — для PC-IV в бензole при 25° (сплошная кривая — экспериментальные данные, пунктирные кривые 1 и 2 отвечают соответствующим уравнениям)

Кривые  $\lg(\eta|_B)$  и  $\lg(\eta|_{B'})$  от  $w_2$  перемещаются вдоль оси ординат до совмещения их с участками экспериментальных кривых, описывающих зависимость вязкости от концентрации соответственно при ее больших и малых значениях. Это вместе с тем дает возможность найти константы  $B$  и  $B'$ . Принимая, что  $B = K_z \cdot Z^{3.5}$  и  $B' = K'_z \cdot Z$  ( $Z$  — число атомов в цепи

Таблица 2  
Значение параметров  $\lg B$ ,  $\lg B'$ ,  $\lg K_z$ ,  $\lg K'_z$

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$\lg B$	$\lg B'$	$\lg K_z$	$\lg K'_z$
PC-I	Бензол	25	-1	-3,175	-12,0	-6,314
	Циклогексан	34,4	-1,05	-3,25	-12,05	-6,389
PC-II	Бензол	25	+2,3	-2,45	-11,57	-6,442
PC-IV	То же	25	-0,55	-3,1	-13,37	-6,76

макромолекулы), можно найти значения  $\lg K_z$  и  $\lg K_z'$ . Величины указанных констант приведены в табл. 2 и находятся в хорошем согласии со средними значениями, полученными в работе [21].

Согласно [21], можно принять, что точка пересечения кривых, отвечающих уравнениям (1) и (2), на рис. 4, соответствует критической концентрации. Стрелками в верхней части оси абсцисс обозначены критические концентрации, полученные суперпозицией рассчитанных кривых, в нижней — найденные экспериментально.

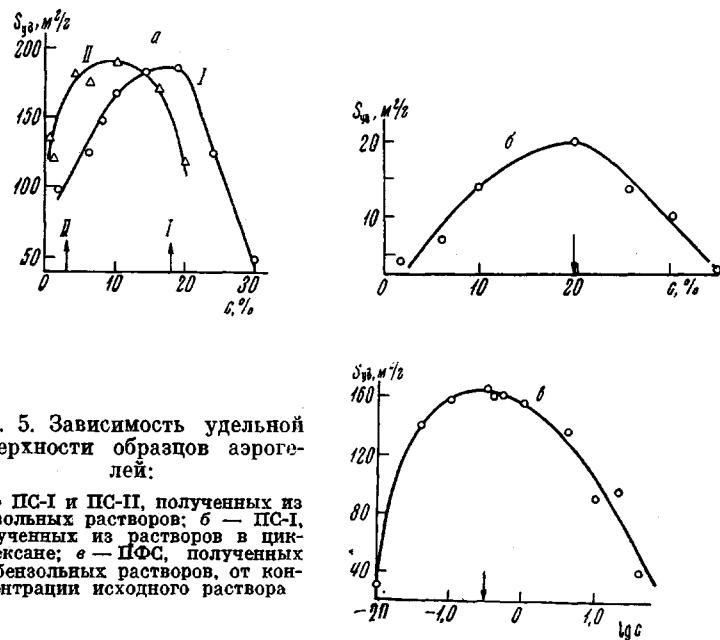


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности образцов аэрогелей:

*a* — ПС-І и ПС-ІІ, полученных из бензольных растворов; *б* — ПС-І, полученных из растворов в циклогексане; *в* — ПФС, полученных из бензольных растворов, от концентрации исходного раствора

На рис. 5, *a* — *в* представлены зависимости удельной поверхности аэрогелей от концентрации растворов, из которых они были получены. Из этих рисунков видно, что удельная поверхность аэрогелей ПС, полученных из растворов ПС-І в плохом растворителе, в 15—20 раз меньше удельной поверхности аэрогелей, полученных из растворов тех же концентраций в хорошем растворителе. Режимы сублимационной сушки всех рассматриваемых здесь образцов были одинаковыми.

Низкие удельные поверхности аэрогелей ПС, полученных из растворов в циклогексане, являются следствием более интенсивного агрегирования макромолекул в плохом растворителе. Образующийся после сублимирования плохого растворителя аэрогель представляет собой более плотное образование и отличается большей прочностью. Отсюда следует очень важный вывод, что более прочной и менее проницаемой структурой должны обладать полимерные системы, получаемые испарением плохих растворителей, особенно если этот процесс, по крайней мере на основной его стадии (до удаления следов растворителя), проводится быстро.

Изменение удельной поверхности аэрогелей в зависимости от концентрации проходит через максимум в области критических концентраций, определенных вискозиметрически (отмечены стрелками на осях концентраций). Хорошая корреляция между критическими концентрациями, определяемыми из измерений вязкости растворов, и удельной поверхностью полученных из них аэрогелей свидетельствует о том, что структура аэрогелей правильно отражает особенности структуры растворов.

Наличие максимума на кривых зависимости удельной поверхности от концентрации растворов можно объяснить следующим образом. В области концентраций более низких, чем критические, отсутствует непрерывная сетчатая надмолекулярная структура. Это значит, что в процессе сублима-

ции растворителя должно происходить агрегирование изолированных до того структурных образований. Такой процесс совершается тем интенсивнее, чем ниже концентрация полимера. Данные о контракции образцов при сублимировании растворителя рассматриваются ниже. Образование в растворе непрерывной структурной сетки означает возможность существования трехмерного структурного каркаса после сублимации растворителя. Только при образовании такого трехмерного непрерывного структурного каркаса его прочность возрастает настолько, что контракция значительно

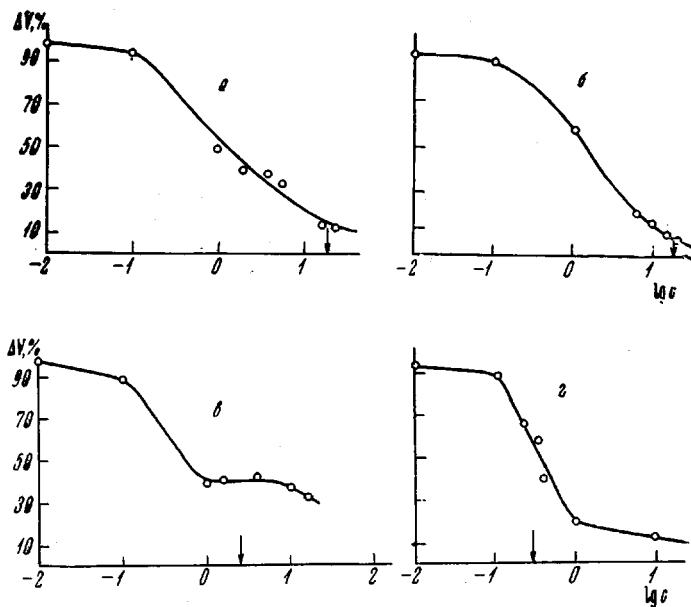


Рис. 6. Зависимость усадки аэрогелей:  
а — ПС-І при сублимировании бензола и б — циклогексана; в и г —  
ПС-ІІ и ПФС при сублимировании бензола от концентрации исходного  
раствора

уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации полимера (выше критической) повышает плотность структурного каркаса, что приводит к более или менее быстрому уменьшению удельной поверхности.

В работе было установлено, что в зависимости от концентрации раствора величина усадки сильно меняется.

Результаты измерения усадки замороженных растворов ПС-І, ПС-ІІ и ПФС при сублимации растворителя показаны на рис. 6, а — г.

Из рис. 6, а — г видно, что в области низких концентраций в результате агрегирования разобщенных структурных образований усадка достигает 90—95 %. В области критических концентраций образцы ПС-І, ПС-ІІ и ПФС ведут себя несколько различно. Для ПС-І и ПС-ІІ при концентрациях, близких к критической и более высоких, чем критические, величина усадки перестает зависеть от концентрации. Для ПФС области критических концентраций отвечает значительное изменение усадки. Однако в обоих случаях (ПС-ІІ и ПФС) критические концентрации отвечают, примерно, одной и той же величине усадки. Стрелки на осях абсцисс — критическая концентрация.

Было обнаружено, что природа растворителя не оказывается на зависимости усадки от концентрации исходного раствора. Для растворов ПС-І в бензole и циклогексане были получены почти одинаковые зависимости усадки от концентрации.

Полезная информация об особенностях структуры аэрогелей может быть получена на основании исследования их адсорбционных свойств [23].

При адсорбции криптона на аэрогелях ПС-III и ПФС было выявлено различие в поведении этих аэрогелей. На ПС-III криптон во всех случаях адсорбировался обратимо, на ПФС обратимая изотерма криптона получалась лишь в том случае, когда образец оставался непрерывно погруженным в жидкий азот. Другие результаты получались, если в ходе опыта измерения адсорбции на аэрогеле ПФС температура образца на некоторое время поднималась до комнатной. При повторном охлаждении образца жидким азотом адсорбция криптона увеличивалась. Если образец выдерживали длительное время в вакууме при комнатной температуре, то после его охлаждения до температуры жидкого азота не наблюдалось увеличения адсорбции по сравнению с данными, полученными при первом его охлаждении.

Увеличение адсорбции криптона при быстро чередующихся процессах нагревания и охлаждения аэрогелей ПФС связано, по-видимому, с увеличением поверхности, доступной молекулам криптона, что, в свою очередь, является следствием разрыхления аэрогеля под влиянием его быстрого нагрева. Длительное пребывание образца при комнатной температуре обеспечивает его релаксацию, что приводит к некоторому уменьшению поверхности, доступной молекулам криптона. Описанное явление наблюдается на ПФС и отсутствует у образцов ПС-III именно потому, что большая жесткость макромолекул ПФС обеспечивает сохранение в течение некоторого времени разрыхленной структуры аэрогеля.

Изучение адсорбции пара *n*-гексана на аэрогелях позволило сделать вывод о преобладающей роли объемной сорбции *n*-гексана для ПС, тогда как при сорбции *n*-гексана на ПФС в основном имеет место лишь адсорбция на поверхности скелета аэрогеля.

Очевидно, что подобные адсорбционные исследования могут служить тонким методом для определения взаимодействия аэрогелей с парами адсорбируемого вещества.

На данном этапе настоящего исследования из полученных результатов нельзя сделать непосредственных заключений о структуре растворов полимеров. Однако рассмотренные выше данные не оставляют сомнений в том, что существует соответствие между структурой растворов и аэрогелей, получаемых из них в соответствующих условиях. Это открывает интересные перспективы определения особенностей структуры растворов полимеров на основании изучения структуры аэрогелей. Кроме того, закономерная связь между свойствами растворов и природой растворителя, с одной стороны, и структурой аэрогелей — с другой, позволяет выбрать рациональные условия получения аэрогелей с заданными характеристиками, что представляет определенный интерес для изготовления полимерных молекулярных сит, сорбентов и носителей для газожидкостной хроматографии.

### Выводы

1. Для растворов полистирола и полифенилсилоксана из измерений вязкости определены критические концентрации, соответствующие образованию структурных флуктуационных сеток.

2. Показано согласие критических концентраций, измеренных экспериментально и рассчитанных исходя из теории свободного объема.

3. Установлено, что удельная поверхность аэрогелей, получаемых из растворов методом сублимационной сушки, меняется в зависимости от концентрации исходных растворов. Максимальные значения удельных поверхностей аэрогелей соответствуют области критических концентраций, определенных из измерений вязкости.

4. Найдено, что природа растворителя, слабо влияющая на величину критической концентрации растворов, сильно сказывается на величине удельной поверхности аэрогелей, что свидетельствует о различной плотности структурных образований в «хороших» и «плохих» растворителях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. F. Cornet, Polymer, 6, 373, 1965.
2. F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, London, 1962.
3. R. S. Porter, J. F. Johnson, Polymer, 3, 11, 1962.
4. R. S. Porter, J. F. Johnson, Trans. Soc. Rheology, 7, 241, 1963.
5. S. Onogi, T. Kobayashi, J. Kojima, J. Taniguchi, J. Appl. Polymer Sci., 7, 847, 1963.
6. L. Utracki, R. Simha, J. Polymer Sci., A1, 1089, 1963.
7. R. S. Porter, J. F. Johnson, Chem. Revs., 66, 1, 1966.
8. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
9. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
10. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 6, 1275, 1964.
11. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 6, 1281, 1964.
12. И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 488.
13. A. R. Schultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
14. G. Pezzin, N. Gligo, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1, 1966.
15. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысусева, Научные доклады высшей школы, Химия и химич. технология, 1958, 1, 135.
16. J. R. Van Wazer, J. W. Lyons, K. J. Kim, R. E. Colwell, *Viscosity and Flow Measurement*, Interscience, 1963.
17. F. M. Lewis, F. R. Mayo, Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 17, 134, 1945.
18. Л. В. Титкова, Ю. Я. Подольский, Заводск. лаб., 33, 894, 1967.
19. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Шербакова, Коллоидн. ж., 22, 671, 1960.
20. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
21. G. Pezzin, J. Appl. Polymer Sci., 10, 21, 1966.
22. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
23. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Н. В. Акшинская, Н. К. Бебрик, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии, 40, 881, 1966.

---

## ABOUT CRITICAL CONCENTRATIONS IN POLYMER SOLUTIONS

*G. V. Vinogradov, L. V. Titkova*

### Summary

Critical concentrations of polystyrene and cyclolinear polyphenylsiloxane solutions corresponding to rising of structural networks have been determined by viscosity measurements and by measurements of specific surface of aerogels obtained by solvent sublimation. Theoretical and experimental values of critical concentrations coincide. Conditions for preparation of aerogels with developed surface by sublimation drying have been determined. Dependence of aerogel specific surface on polymer concentration in solutions shows distinct maximum at critical concentration found by viscosimetric method.