

УДК 541.64:620.183:542.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ
И ОСАДИТЕЛЯ И СПОСОБА ФОРМОВАНИЯ
НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРОВ

*M. V. Чилипогинина, A. A. Тагер, Э. Б. Маковская,
B. Партина*

В последние годы было показано, что структура полимеров и их механические свойства зависят от природы растворителя, в среде которого они формируются [1, 2].

Изменения прочности и долговечности пленок, наблюдающиеся при этом, могут быть связаны с различными конформационными превращениями макромолекул, которые они могут принимать под влиянием того или иного растворителя, с изменением размера и формы надмолекулярных структур, а также с различием в плотности их упаковок (микропористости). Последняя определяет механические, диэлектрические и оптические свойства полимерных материалов, их газопроницаемость и диффузию в них реагентов и красящих веществ, обменную емкость ионитов, кинетические параметры ионного обмена и т. д. Однако систематические исследования по влиянию природы растворителя на пористую структуру полимера отсутствуют.

Данная работа посвящена изучению микропористости пленок и нитей полистирола (ПС) и ацетата целлюлозы (АЦ), полученных из растворов в различных растворителях путем их изотермического испарения или добавления к раствору полимера различных осадителей. Одновременно с выяснением влияния природы растворителя или осадителя на пористую структуру полимера такой подход дает возможность выяснить и роль способа формования.

Микропористость оценивали такими параметрами, как удельная поверхность ($S_{уд}$), суммарный объем пор (W_0) и радиус пор (r), расчет которых производили на основании изотерм сорбции паров инертных веществ.

Экспериментальная часть *

Полимеры. Объектами исследования служили фракции атактического блочного ПС и нефракционированный ацетат целлюлозы с ацетильным числом 52,3%.

Фракционирование ПС производили методом дробного осаждения из 3%-ного раствора в бензоле [3]. В качестве осадителя применяли метиловый спирт.

Молекулярный вес фракций полистирола, определенный вискозиметрически в растворе в бензole и рассчитанный по уравнению $[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$, составлял $5,7 \cdot 10^5$ и $6,7 \cdot 10^5$; молекулярный вес АЦ, определенный в растворе в ацетоне и рассчитанный по уравнению $[\eta] = 1,49 \cdot 10^{-5} M^{0.82}$, был равен $6,5 \cdot 10^4$ [4].

Растворители. Пленки и нити ПС получали из растворов в бензоле, толуоле, циклогексане, а также из бинарных смесей бензола с алифатическими углеводородами (от n -гексана до n -декана) и со спиртами (от метилового до ионилового). Пленки АЦ формировали из растворов в диметилформамиде (ДМФА), диоксане и циклогексаноне (ЦГ). Использованные жидкости отличались своим термодинамическим сродством к ПС и АЦ, которое оценивали вторыми вириальными коэффициентами, определенными методом светорассеяния [4]; константами Хаггинса, определенными

* В экспериментальной части принимали участие А. В. Иванова, З. А. Кугаевская, С. Кенина.

Характеристика объектов исследования *

Образец, №	Полимер	Способ формования	Растворитель	Осадитель	Второй видный коэффициент A_2	Изменение $\Delta\mu_1$, ккал/моль ($\phi_2 = 0,8$)	$[\eta]$, д.л./г	Константа Хаггинса, K'	$S_{уд.}$, $\text{A}^2/\text{г}$	W_0 , см ³ /г
1	ПС	Изотермическое испарение в виде пленки	Бензол	—	$8,3 \cdot 10^{-4}$	370	0,95	0,412	10,1	0,155
1a			»	—	$8,3 \cdot 10^{-4}$	370	0,95	0,412	10,1	0,155
2			Толуол	—	$8,0 \cdot 10^{-4}$	411	—	—	10,1	0,129
3			Циклогексан	—	$-0,4 \cdot 10^{-4}$	100	0,42	0,968	40,7	0,076
3a			»	—	$-0,4 \cdot 10^{-4}$	100	0,42	0,968	40,7	0,076
4			Смесь бензола с CH_3OH 4 : 1	—	—	—	—	—	14,8	0,064
5			Смесь бензола с CH_3OH 3 : 1	—	—	—	—	—	10,4	0,038
6	ПС	Приливание 2%-ного раствора в осадитель (в виде нитей)	Бензол	CH_3OH	—	—	—	—	9,4	0,068
7			»	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	—	15,0	0,070
8			»	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	—	—	—	21,4	0,096
9			»	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	—	—	—	14,8	0,058
10			»	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	—	—	—	—	—	0,060
11			»	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	—	—	—	—	9,6	0,058
12			»	C_6H_{14}	—	—	—	—	8,2	0,031
13			»	C_7H_{16}	—	—	—	—	22,7	0,085
13a			»	C_8H_{18}	—	—	—	—	22,7	0,087
14			»	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	—	—	—	—	43,2	0,089
15			—	—	—	—	—	—	19,3	0,073
16	ПС	Выливание 9%-ного раствора в 10-кратный избыток осадителя	Бензол	CH_3OH	—	—	—	—	10,5	0,058
17	ПС	Приливание осадителя в 9%-ный раствор	»	CH_3OH	—	—	—	—	—	0,043
18	АЦ	Испарение растворителя (в виде пленки)	ДМФА	—	—	—	1,62	0,72	—	0,010
19			Диоксан	—	—	—	1,44	1,00	—	0,009
20			Циклогексанон	—	—	—	1,40	1,20	—	0,008
21	АЦ	Исходная, волокнистая	—	—	—	—	—	—	—	0,065

* Мол. вес образцов 1–3а и 6–17–6,7·10⁵; 4,5–5,7·10⁵; 18–21–6,5·10⁴.

вискозиметрически; величинами характеристических вязкостей [4], а также величинами разности химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$, рассчитанными по уравнению $\Delta\mu_1 = RT_{ln}p_1/p_1^0$, где p_1 и p_1^0 – давление пара над раствором и чистым растворителем. Значения этих величин приведены в таблице, они хорошо коррелируют друг с другом и свидетельствуют о том, что термодинамическое средство бензола и толуола к ПС одинаково и значительно больше, чем у циклогексана. Средство растворителей к АЦ ухудшается в ряду ДМФА – диоксан – ЦГ.

Для трехкомпонентных систем были изучены диаграммы состояния, представленные на рис. 1 [4]. Из рисунка следует, что по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах α -алканов и α -спиртов область неограниченного смешения возрастает (растворяющая способность увеличивается), а затем уменьшается.

Такой характер влияния размеров молекулы спирта на растворяющую способность смеси спирт — бензол по отношению к ПС подтверждается работой [5].

Все растворители тщательно очищали, их константы соответствовали литературным данным.

Приготовление пленок и нитей. Пленки ПС толщиной $\sim 20 \text{ мк}$ формовали из 0,5%-ных растворов в бензоле, толуоле или циклогексане путем испарения растворителя на стеклянной подложке при 30° . Пленки ПС толщиной $\sim 100 \text{ мк}$ из смеси бензола с метанолом готовили путем испарения 0,8%-ных растворов на поверхности целлофана при 25° (образцы 1—5). Из бинарных смесей жидкостей формовали нити ПС путем выдавливания с помощью шприца с диаметром 1 мм струи 2%-ного бензольного раствора ПС в 10-кратный избыток осадителя (спирта или алкана) при вращении осадительной ванны со скоростью 78 об/мин (образцы 6—15). Образец 16 получали введением струи 9%-ного бензольного раствора ПС в 10-кратный избыток метанола; образец 17 формовали путем пропаривания избытка метанола в 9%-ном растворе ПС в бензоле.

Пленки АЦ формовали из 5%-ных растворов на стеклянной подложке. Испарение растворителя производили при 25° до содержания растворителя 15—20%, а затем при остаточном давлении 10^{-3} мм и последовательном повышении температуры [2].

Особое внимание было уделено сушке пленок и нитей. Удаление остатков растворителей (особенно высококипящих) из полимерного сорбента связано с большими трудностями. Сушка при высокой температуре исключена, поскольку это может повлиять на называемый метод инклюидирования.

Особое внимание было уделено сушке пленок и нитей. Удаление остатков растворителей (особенно высококипящих) из полимерного сорбента связано с большими трудностями. Сушка при высокой температуре исключена, поскольку это может повлиять на называемый метод инклюидирования.

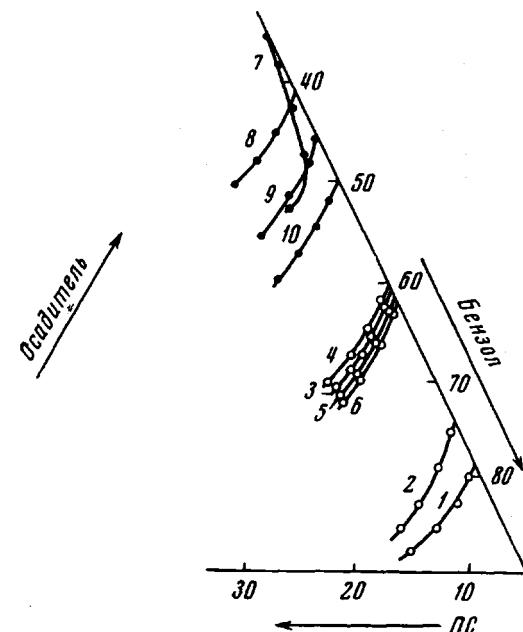


Рис. 1. Диаграмма состояния ПС — бензол — осадитель

Осадители: α -спирты: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$; 6 — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$; α -углеводороды: 7 — C_6H_{12} ; 8 — C_4H_{14} ; 9 — C_7H_{16} ; 10 — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

структурой образца [6]. Поэтому был применен такой же метод, заключающийся в последовательной обработке образца жидкостью с ухудшающейся растворяющей способностью к данному полимеру с последующим удалением последней, инертной по отношению к полимеру жидкости [7]. Так пленки и нити ПС многократно (5—13 раз) экстрагировали метиловым спиртом, а пленки АЦ — α -пентаном, после чего их сушили при остаточном давлении 10^{-5} — 10^{-6} мм .

Полноту удаления инертного растворителя контролировали путем прогревания отдельных проб при 90 — 95° в течение 3 суток. Постоянство веса проб в процессе прогрева свидетельствовало о полноте удаления жидкости.

Сорбционные измерения производили с помощью спиральных весов Мак-Бена с чувствительностью спиралей 0,2—0,5 $\text{мм}/\text{мг}$ при 25° и остаточном давлении 10^{-5} — 10^{-6} мм . В качестве инертных сорбатов использовали: для ПС — метанол, для АЦ — α -гексан, применявшиеся для этой цели ранее [8].

Данные опыта

На рис. 2 приведены изотермы сорбции и десорбции паров метанола на образцах ПС, полученных из растворов в разных растворителях. Образцы 1 и 1а были получены в идентичных условиях, и, как следует из рисунка, их сорбционная способность одинакова. То же самое наблюдается для образцов 3 и 3а. Это означает, что соблюдение стандартных условий формования пленок обеспечивает стабильность структуры полимера. Все изотермы имеют вид S-образных кривых с сорбционным гистерезисом, характерных для сорбентов с переходными порами (радиус пор от 15 до 1000—2000 Å). Сорб-

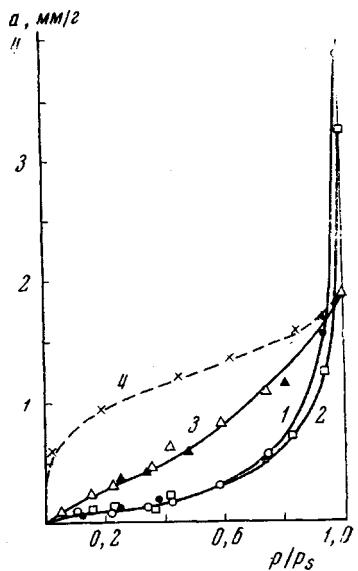


Рис. 2

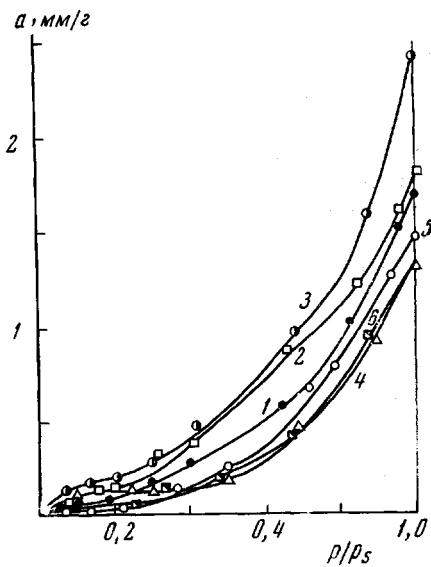


Рис. 4

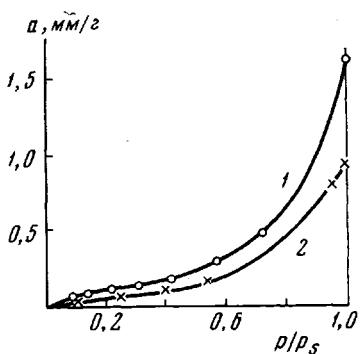


Рис. 3

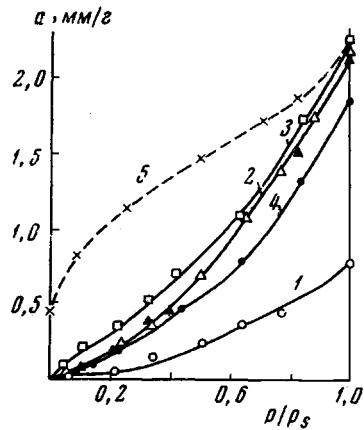


Рис. 5

Рис. 2. Изотермы сорбции (1—3) и десорбции (4) паров CH_3OH пленками ПС из растворов:

1 — в бензole (образцы 1, 1а), 2 — толуоле, 3 — циклогексане (образцы 3, 3а)

Рис. 3. Изотермы сорбции паров CH_3OH пленками ПС из смешанного растворителя бензол — CH_3OH в соотношении 4:1 (1) и 3:1 (2)

Рис. 4. Изотермы сорбции паров CH_3OH нитями ПС, полученными осаждением из бензольных растворов α -спиртами:

1 — CH_3OH , 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 5 — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 6 — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$

Рис. 5. Изотермы сорбции (1—4) и десорбции (5) паров CH_3OH нитями ПС, полученными осаждением из бензольных растворов α -углеводородами:

1 — C_6H_{14} ; 2 — C_7H_{16} (образцы 13, 13а); 3 — C_8H_{18} ; 4 — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

ция в таких порах происходит по механизму послойного заполнения внутренней поверхности сорбента, приводящей к капиллярной конденсации.

Из рисунка видно, что сорбционная способность полистирольных пленок, полученных из растворов в хороших растворителях — бензole и толуоле, — практически одинакова и в широкой области относительных давле-

ний p / p_s . Она ниже сорбционной способности пленок, сформованных в среде плохого растворителя — циклогексана. Следовательно, ухудшение термодинамического свойства растворителя к ПС приводит к увеличению сорбционной способности пленок. Однако, если растворяющая способность среды, из которой формуется пленка, резко ухудшается, то сорбционная способность пленки уменьшается. Это отчетливо видно из рис. 3, на котором приведены изотермы сорбции паров метанола на пленках, сформованных из смешанного растворителя. Чем больше в нем содержания метанола, т. е. чем хуже растворитель, тем ниже идет изотерма сорбции.

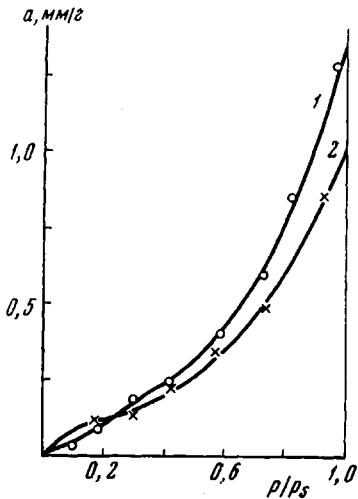


Рис. 6

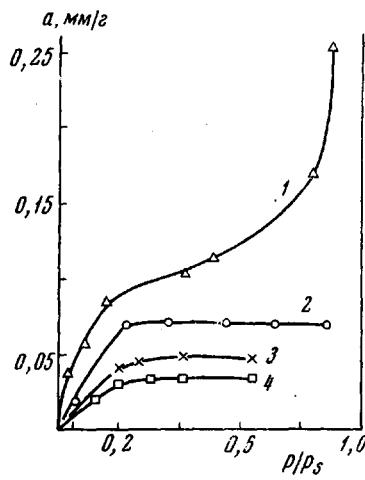


Рис. 7

Рис. 6. Изотермы сорбции паров CH_3OH образцами ПС, полученными: 1 — приливанием бензольного раствора в 10-кратный избыток осадителя (образец 16); 2 — приливанием избытка осадителя в бензольный раствор (образец 17)

Рис. 7. Изотермы сорбции паров n -гексана исходной АЦ (1) и пленками АЦ из растворов в ДМФА (2), диоксане (3) и циклогексаноне (4)

Аналогичная картина наблюдается и для изотерм сорбции паров метанола на нитях ПС, полученных осаждением спиртами и углеводородами из бензольных растворов.

Так, из рис. 4 и 5 следует, что по мере увеличения длины молекулы углеводорода или размера алкильного радикала в молекуле спирта, примененных при формировании нитей, их сорбционная способность возрастает до определенного предела, а затем уменьшается.

Сорбционная способность полистирола зависит не только от природы растворителя, из которого он формуется, но и от способа формования. Это видно из рис. 6, на котором приведены изотермы сорбции метанола на образцах 16 и 17, отличающихся способом введения осадителя. Изотермы сорбции имеют также *S*-образный вид, но сорбционная способность образцов отличается.

Значительно сильнее влияние способа приготовления образцов на их пористую структуру проявляется для ацетата целлюлозы, что отчетливо видно из рис. 7. Изотермы сорбции n -гексана на пленках АЦ имеют вид кривых с насыщением, свидетельствующих о наличии очень тонких пор; исходный АЦ, из которого пленка формовалась, характеризуется *S*-образной изотермой сорбции. (Исходный волокнистый АЦ был предварительно вакуумирован и прогрет в тех же условиях, что и пленки.)

Одновременно с этим на сорбционную способность полимера оказывает влияние и природа растворителя, взятого для формования: чем меньше

термодинамическое средство растворителя к АЦ (см. таблицу), тем меньше сорбционная способность пленки.

На основании всех приведенных изотерм сорбции были рассчитаны параметры пористости сорбентов. Для образцов, характеризующихся изотермами с насыщением, рассчитывали только величину суммарного объема пор по уравнению Дубинина — Радушкевича [9].

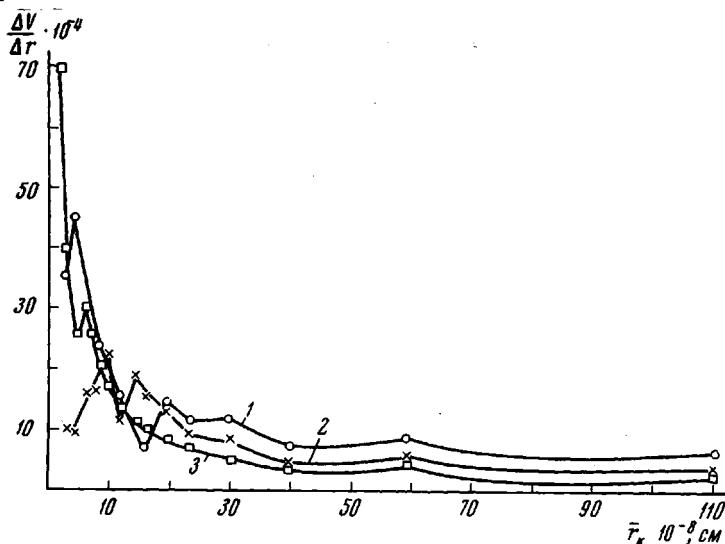


Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для пленок ПС из растворов в бензоле (1), толуоле (2) и циклогексане (3)

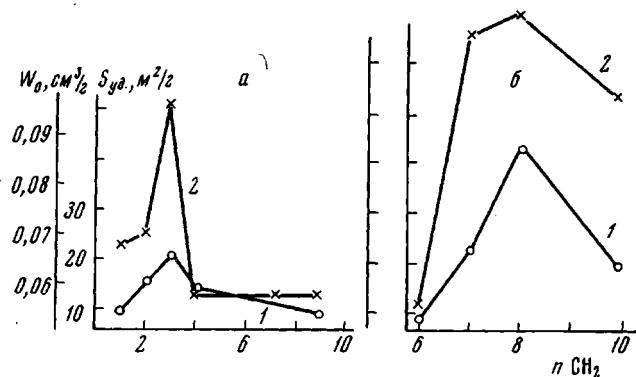


Рис. 9. Зависимость $S_{уд}$ (1) и W_0 (2) образцов ПС, высушенных n -спиртами (а) и n -углеводородами (б), от числа групп CH_2 в молекуле осадителя

При наличии S -образных изотерм рассчитывали удельную поверхность $S_{уд}$ по методу БЭТ [10] и суммарный объем пор W_0 по уравнению

$$W_0 = a \cdot v, \quad (1)$$

где a — равновесное количество сорбированного вещества при $p / p_s = 1$; v — объем одного миллиоля сорбата.

Значения $S_{уд}$ и W_0 для всех исследованных образцов приведены в таблице. Из таблицы видно, что ухудшение качества растворителя, т. е. уменьшение его термодинамического средства к полимеру, приводит к закономерному уменьшению суммарного объема пор как ацетатцеллюлозных, так и ПС-пленок и к увеличению удельной поверхности пленок ПС.

Отсутствие корреляции величин $S_{уд}$ и W_0 , наблюдающееся как для минеральных [11], так и для полимерных [12] сорбентов, связано с различием в распределении объема пор по радиусам. На рис. 8 представлены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов 1—3, рассчитанные по уравнению Томсона — Кельвина с использованием изотерм десорбции [12].

$$r = -\frac{2\sigma v}{RT \ln p/p_s}, \quad (2)$$

где v — объем одного моля сорбата, T — температура в °К, R — газовая постоянная, p / p_s — относительное давление пара.

Сопоставление этих кривых с таблицей позволяет сделать заключение о том, что наибольшая удельная поверхность наблюдается у образцов, обладающих большим количеством тонких пор, суммарный объем которых сравнительно невелик.

Для всех остальных образцов наблюдается хорошая корреляция величин $S_{уд}$ и W_0 . Их зависимость от числа метильных групп в молекуле осадителя (спирта и алкана) приведена на рис. 9, из которого следует, что она всегда экстремальна.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал убедительно показывает, что пористая структура полимера не является его незыблевой характеристикой. Параметры пористости полимера зависят как от природы растворителя, в среде которого полимер формуется, так и от способа формования. Здесь имеется аналогия с работами Папкова, показавшего, что типы структур в сформованном полимере, степень набухания и механические свойства последнего зависят от того, каким способом выделен полимер из раствора: изотермическим испарением растворителя без перевода системы в область распада на две фазы, или с распадом на две фазы, происходящим при добавлении осадителя [13].

То же самое наблюдается и в отношении ультрамикропористости полимеров, т. е. плотности их упаковок, которая у пленок, полученных испарением растворителя, отличается от таковой для образцов, выделенных с помощью осадителя. Однако в этом отношении полистирол и АЦ заметно отличаются друг от друга.

Так, для полистирола характерным является большой суммарный объем пор пленок, сформированных из хороших растворителей, который превышает W_0 нитей, полученных в присутствии осадителей, в 2—3 раза.

В то же время суммарный объем пор пленок, полученных испарением смешанных растворителей (образец 4), и нитей, полученных добавлением того же метанола (образец 6), практически одинаков. Очень мало сказывается порядок приливания раствора в осадитель или осадителя в раствор (образцы 16 и 17).

Для АЦ наблюдается прямо противоположное явление: суммарный объем пор пленок значительно меньше, чем исходного волокнистого образца; следовательно, при испарении растворителя на подложке ацетат целлюлозы способен уплотняться значительно больше, чем полистирол, что, по-видимому, обусловлено наличием больших межцепных взаимодействий у АЦ.

При идентичных условиях формования оказывает большое влияние природа растворителя. Во всех без исключения случаях по мере ухудшения качества растворителя, т. е. при уменьшении его термодинамического сродства к полимеру, суммарный объем пор как пленок, так и нитей уменьшается. Отчетливо это проявляется для образцов 6—15, для которых средство смешанных растворителей (рис. 1) и W_0 изменяются по кривым с максимумом (рис. 9).

Термодинамическое средство растворителя к полимеру может оказаться как на степени разрушения его надмолекулярных структур при растворении, так и на конформации макромолекул. Здесь можно ожидать прямо противоположных эффектов. Так, хорошие растворители должны в большей степени разрывать надмолекулярные структуры, чем плохие, проникая не только между, но и внутрь структур. И с этой точки зрения структуры полимеров, сформованных из растворов в хороших растворителях, должны быть более рыхлыми, чем из плохих. С другой стороны, хорошие растворители могут увеличивать гибкость цепи полимера и тем самым способствовать образованию более плотных упаковок структур при испарении. Эти эффекты по-разному проявляются у ПС и АЦ.

Для ПС превалирует, по-видимому, первый фактор, т. е. различная степень разрушения надмолекулярных структур, что отчетливо было показано одним из нас [14]. Поэтому при испарении растворителя уплотнение структуры не успевает произойти, и в случае формования из растворов в очень хороших растворителях W_0 пленок очень велик.

У АЦ большие межцепные взаимодействия (водородные связи) способствуют образованию при испарении растворителей плотно упакованных структур — суммарный объем пор пленок очень мал. Но и здесь он возрастаает по мере улучшения качества растворителя, взятого для формования. Различия величин W_0 невелики, они составляют всего 10—12 %. Однако этого вполне достаточно для изменения энергии межцепного или межструктурного взаимодействия, и такие, казалось бы, незначительные изменения в межструктурных расстояниях приводят к разнице в долговечности ацетатцеллюлозных пленок в 10^4 раз [2].

Выводы

1. Изучена сорбция паров инертных веществ на пленках и нитях полистирола и ацетата целлюлозы, сформованных различными методами в среде растворителей, обладающих различным термодинамическим средством по отношению к полимеру. На основании изотерм сорбции и десорбции рассчитаны значения удельных поверхностей, суммарного объема пор, построены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам.

2. Показано, что пористая структура полимера зависит как от природы растворителя, в среде которого полимер формуется, так и от способа выделения полимера из раствора: испарение растворителя или добавление осадителя.

3. Установлено, что независимо от способа формования с уменьшением термодинамического средства растворителя к полимеру возрастает плотность молекулярной упаковки сформованных из раствора пленок и нитей.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, В. А. Воронков, А. А. Сухарева, Высокомолек. соед., **Б10**, 92, 1968.
2. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль. Механика полимеров, 1968, 358.
3. С. Р. Рафиков, С. Н. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1968.
5. Н. Ергинг, К. Wenstop, Kolloid. Z., **85**, 342, 1938.
6. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **124**, 133, 1959.
7. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
8. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.

9. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, **21**, 1351, 1947.
 10. S. Vignauer, R. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
 11. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
 12. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печеникина, Высокомолек. соед., **A10**, 1065, 1968.
 13. С. П. Папков, Высокомолек. соед., **A10**, 2691, 1968.
 14. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., **A9**, 2044, 1967.
-

EFFECT OF SOLVENT AND PRECIPITANT AND TECHNIQUE OF PREPARATION ON POROUS STRUCTURE OF THE POLYMERS

M. V. Tsilipotkina, A. A. Tager, E. B. Makovskaya, V. Partina

Summary

Sorption of vapours of inert substances on films and fibers from polystyrene and cellulose acetate prepared by different ways from the solvents of different thermodynamic affinity to the polymer has been studied. Basing on sorption and desorption isotherms, specific surface, total pore volume and distribution curves on the pore radii have been determined. The polymer porosity depends on the solvent nature and the way of polymer separation from the solution (evaporation of the solvent or addition of precipitant). Regardless on the way of preparation worsening of the solvent thermodynamic affinity to the polymer brings about increase of the packing density in the films and fibers.
