

УДК 541.64:547.458

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ТРИАЦЕТАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

Г. М. Павлюченко, П. В. Козлов, В. А. Каргин

Исследования сорбции низкомолекулярных веществ полимерами в широком интервале температур позволяют оценить изменения в структуре полимера, приводящие к различиям в плотности упаковки полимерных цепей и надмолекулярных структурных элементов полимерного тела.

Данная работа посвящена исследованию сорбционных свойств триацетата целлюлозы (ТАЦ) в аморфном и кристаллическом состояниях в интервале температур 25—200°.

Взятые для исследования образцы представляли собой пленки, изготовленные из ТАЦ, полученного по гетерогенному методу и содержащего 62,3% связанной уксусной кислоты. Кристаллический образец был получен прогреванием аморфной пленки из ТАЦ в вакууме при 200° в течение 2 час. Осуществление кристаллизации контролировали методом рентгеноструктурного анализа. Были проведены также опыты на ориентированных пленках ТАЦ в интервале 130—200°.

Для сорбционных опытов при 25° в качестве сорбата использовали метиловый спирт, в диапазоне температур 50—100° — *n*-бутиловый спирт с т. кип. 117,7°, а при дальнейшем повышении температуры от 100 до 200° сорбатом являлся *n*-нониловый спирт с т. кип. 213,5°. Сорбционная способность пленок при 25° изучена в установке, описанной в работе [1], а при 50—200° — в высокотемпературном термостате [2].

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1—5.

При рассмотрении рис. 1, а можно заметить, что сорбционная способность кристаллического образца при 25° ниже, чем аморфного. При дальнейшем повышении температуры от 50 до 70° (рис. 1, б) величина сорбции бутилового спирта обоими образцами ТАЦ увеличивается с ростом температуры, причем аморфный образец продолжает сорбировать низкомолекулярное вещество в большей степени во всем диапазоне p / p_0 . Изотермы при 25, 50, 60 и 70° имеют вид монотонных кривых.

Из рис. 2, а видно, что при повышении температуры от 100 до 165° сорбционная способность полимера возрастает.

По мере приближения к температуре стеклования (T_c), которая в случае ТАЦ равна, как известно, 165°, наблюдается резкое изменение характера сорбции, которое определяется реализацией гибкости макромолекул ТАЦ, обеспечивающей большую сорбционную способность полимера.

До 185° возможные структурные изменения в полимере протекают в пределах одного физического состояния. Рядом авторов [3, 4] при изучении температурной зависимости механических, дилатометрических и других свойств ТАЦ было обнаружено большое количество температурных переходов в этом полимере. В частности, показано, что при 185° в ТАЦ возможны кристаллизационные и рекристаллизационные процессы [3]. По мере приближения к этой температуре сорбционная способность аморфного полимера падает, и вид изотерм сорбции при 185 и 200° характерен для однородных тонкопористых сорбентов [5, 6].

Изучение сорбционной способности *n*-нонилового спирта кристалличес-

ским ТАЦ в интервале температур 100—200° показало (рис. 2, б—г), что изотермы при 100 и 130° характерны для непористых сорбентов [6, 7]. В кристаллических полимерах сорбат может проникать, как указывается в работах [8, 9], только в неупорядоченные области, реализация гибкости макромолекул в которых выше T_c (165°) обеспечивает резкое возрастание

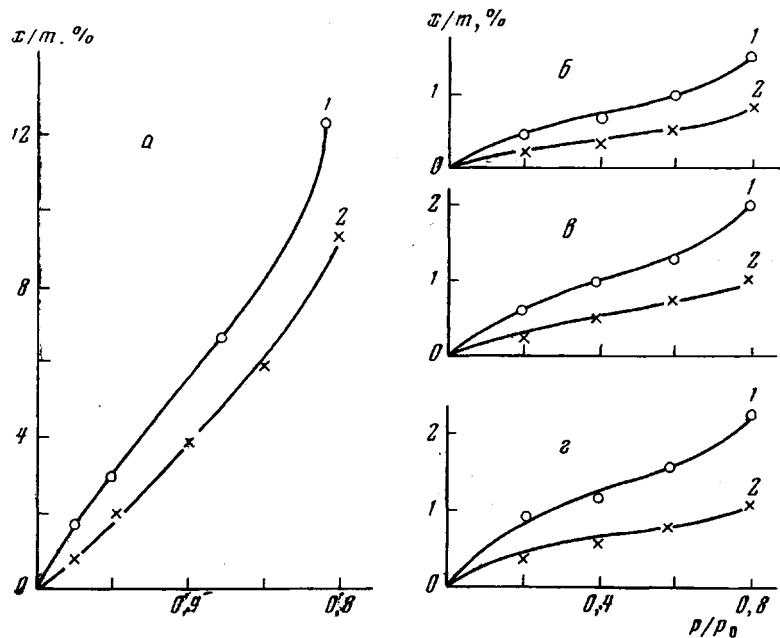


Рис. 1. Изотермы сорбции метилового (а) и *n*-бутилового (б—в) спиртов ТАЦ в аморфном (1) и кристаллическом (2) состояниях при 25° (а), 50° (б), 60° (в) и 70° (г)

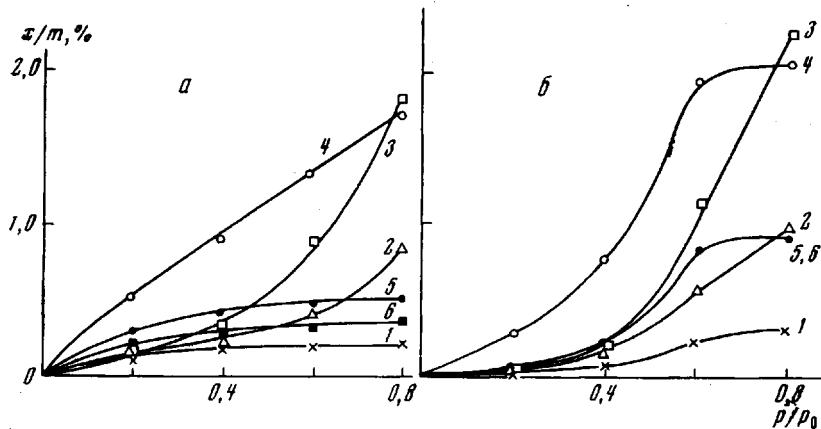


Рис. 2. Изотермы сорбции *n*-октилового спирта ТАЦ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях:

1 — 100, 2 — 130, 3 — 155, 4 — 165, 5 — 185, 6 — 200°

сорбционной способности. Изотерма сорбции при 185° совпадает с изотермой при 200°, т. е. протекание рекристаллизационного процесса приводит к уплотнению структуры полимера, в которой при больших упругостях пара возможна капиллярная конденсация.

Нами была изучена также сорбционная способность ориентированного ТАЦ в интервале 25—200°. Ориентацию исходных пленок на 20, 40, 60% удлинений по отношению к исходным размерам проводили в набухшем состоянии в смеси метиленхлорида и метилового спирта в соотношении

3 : 7 при комнатной температуре. Ориентированные образцы высушивали в вакуумной печи при 100° в течение 12 час. Кроме того, были получены ориентированные образцы с такими же удлинениями без предварительного их набухания, но при температуре $190-200^\circ$. При 25° сорбционные опыты были проведены на всех ориентированных образцах. В области $100-200^\circ$ изучали образец, с вытяжкой на 40%, ориентацию которого осуществляли при $190-200^\circ$. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3, из которого видно, что сорбционная способность образцов, полученных ориентацией пленок в набухшем состоянии больше таковых, полученных без набухания с вытяжкой при $190-200^\circ$. Ориентация полимера выше температуры кристаллизации, равной 185° , приводит к обеднению конформационного набора макромолекул, а возможно и к уплотнению полимера, что и уменьшает сорбцию метилового спирта такими образцами ТАЦ. Из рисунка также следует, что независимо от способа ориентации, с увеличением степени ориентации полимера сорбционная способность его уменьшается и все ориентированные образцы сорбируют меньше исходного аморфного ТАЦ. Подобная закономерность была замечена ранее

при изучении сорбции органических паров на вытянутом и невытянутом полиэтилене низкого давления [8], а также в работе [9]. Как правило, при ориентации происходит уменьшение величины сорбции, вызванное как повышением плотности упаковки, так и снижением гибкости цепных молекул. Поэтому понижение сорбции при ориентации не дает возможности сделать однозначных выводов об изменении плотности упаковки. Увеличение же сорбции при ориентации является прямым доказательством разрыхления материала [10] и связывается с увеличением свободного объема [11].

На рис. 4 приведены изотермы сорбции n -нонилового спирта ориентированным ТАЦ в интервале температур $100-200^\circ$, при рассмотрении которых можно отметить, что ориентированный полимер мало сорбирует при повышении температуры от 130 до 155° , особенно в области до 40% относительной упругости пара сорбата. Изотермы при $100, 130, 155^\circ$ характерны для полимера с плотной структурой, в которой при больших упругостях пара сорбата возможно явление капиллярной конденсации. Переход в высокоэластическое состояние при 165° приводит к росту сорбционной способности полимера вплоть до 185° .

Осуществление процесса кристаллизации выше 185° способствует образованию микропористой структуры в ориентированном полимере с типичной для нее изотермой при 200° , подобно тому как это имеет место в аморфном ТАЦ при 185 и 200° (кривая 6 на рис. 4).

Нами было проведено сравнение изобар сорбции n -нонилового спирта при 40 и 60% относительной упругости пара в интервале $100-200^\circ$ для аморфного, кристаллического и ориентированного ТАЦ. Как следует из рис. 5 сорбционная способность трех образцов ТАЦ мало изменяется при изменении фазового состояния: аморфный образец сорбирует несколько больше кристаллического во всем изучаемом диапазоне температур. По-

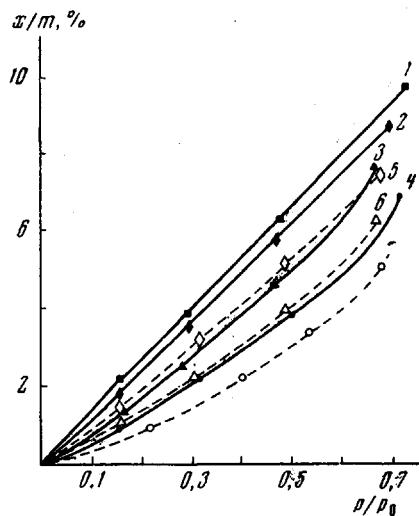


Рис. 3. Изотермы сорбции метилового спирта при 25° образцами ТАЦ:

1 — исходный, 2 — ориентированные в смеси метиленхлорида и спирта на 20, 3 — 40, 4 — 60%, 5 — ориентированные при 190° на 20, 6 — 40, 7 — 60%

видимому, в аморфном состоянии ТАЦ обладает высокоупорядоченным расположением молекулярных цепей и для кристаллизации необходимо осуществление незначительных изменений в структуре. Поэтому можно считать, что определяющим фактором сорбционного поведения ТАЦ являются не отличия в фазовых состояниях, а лишь плотность упаковки макромолекул, подобно тому как это было замечено в работах [12—14]. Кристаллизация ТАЦ осуществляется согласно [15] за счет уменьшения свободного объема, что приводит к уменьшению возможности проникновения низкомолекулярного вещества в полимер. Ориентация ТАЦ на режиме

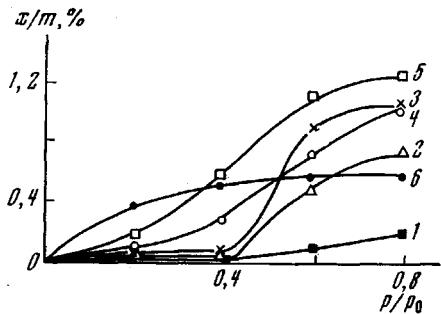


Рис. 4

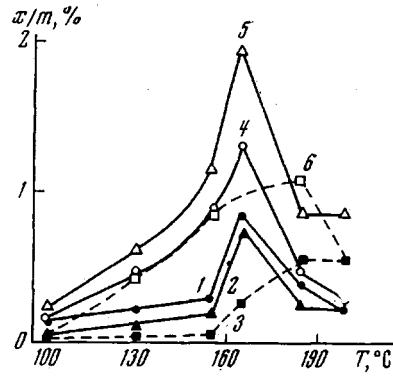


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы сорбции н-нонилового спирта ориентированной пленки ТАЦ с вытяжкой на 40%:

1 — 130, 2 — 155, 3 — 165, 4 — 185, 5 — 200°, 6 — неориентированной пленки ТАЦ при 200°

Рис. 5. Изобары сорбции н-нонилового спирта образцами ТАЦ:

1, 4 — аморфный, 2, 5 — кристаллический, 3 — ориентированный при 40, 4, 6 — при 60° относительной упругости пара

кристаллизации способствует ожесточению макромолекул, при этом межмолекулярные силы обеспечивают наиболее плотную упаковку, и полимер сорбирует н-нониловый спирт меньше, чем кристаллический и аморфный образец в интервале 100—155°.

При $T_c = 165^\circ$ все три образца ТАЦ обнаруживают резкое увеличение сорбционной способности, связанное с реализацией гибкости макромолекул. Из рис. 5 также видно, что с повышением температуры до 185°, наблюдается падение сорбции н-нонилового спирта аморфным и кристаллическим ТАЦ, которая продолжает уменьшаться у аморфного ТАЦ и не изменяется у кристаллического при нагреваниях до 200°. Что же касается ориентированного полимера, то при 165° у него возможно протекание релаксационных процессов, приводящее к изменению первоначальной структуры, которая согласно рис. 4 и 5 становится, по-видимому, более разрыхленной по сравнению с исходной. Интересно, что в интервале температур 185—200° ориентированные пленки ТАЦ сорбируют низкомолекулярное вещество в большей степени, чем аморфные и кристаллические.

Выводы

Показано, что при 25—100° аморфные образцы триацетата целлюлозы (ТАЦ) обнаруживают большую по сравнению с кристаллическими и ориентированными образцами сорбционную способность метилового и н-бутилового спиртов, что объясняется более рыхлой упаковкой структурных элементов аморфного полимера во всем изучаемом интервале температур. Такая же закономерность для аморфного и кристаллического ТАЦ обнаруживается в интервале температур 100—200° только в области малых от-

носительных давлений паров *n*-нonyлового спирта. Ориентированный образец сорбирует меньше, чем аморфный и кристаллический в диапазоне 100—155°. В области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние при 165° у всех образцов наблюдается резкое увеличение сорбционной способности, которая падает при подходе к температурной области кристаллизации — выше 185°. Кристаллический образец не изменяет сорбционного поведения в интервале 185—200°, а аморфный полимер при переходе от 185 к 200° еще больше уплотняется, и сорбционная способность его понижается. Ориентированный ТАЦ сорбирует *n*-нonyловый спирт в большей степени, чем аморфный и кристаллический в области 185—200°.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
2. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **5**, 960, 1963.
3. J. Ruseell, R. G. van Krevel, J. Polymer Sci., **25**, 77, 1957.
4. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, Э. З. Гайлайс, А. М. Курбанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 2047, 1967.
5. А. В. Киселев, Методы исследования высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1953.
6. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.
7. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
8. A. Peterlin, J. Williams, V. Stannett, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 957, 1967.
9. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, **30**, 1075, 1956.
10. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, **100**, 105, 1955.
11. H. Jasuda, V. Stannett, H. Frisch, A. Peterlin, Makromolek. Chem., **73**, 180, 1964.
12. Х. Усманов, В. А. Каргин, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 169.
13. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1967, № 3, 43.
14. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1968, № 6, 38.
15. P. Flory, J. Polymer Sci., **49**, 105, 1961.

PECULIARITIES OF THE SORPTION BEHAVIOR OF CELLULOSE TRIACETATE IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

G. M. Pavlyuchenko, P. V. Kozlov, V. A. Kargin

Summary

It is shown that at 25—100° amorphous samples of cellulose triacetate (CTA) exhibit a greater sorption capacity than crystalline and oriented ones, which is due to a looser packing of structural units of amorphous polymer over the whole temperature range investigated. In the temperature range 100–200° this regularity holds true for amorphous and crystalline STA, but only at low relative vapor pressures of the low-molecular compound. An oriented sample shows lesser sorption capacity than amorphous and crystalline ones in the range 100–155°. In the transition region from glassy to high-elastic state, the sorption capacity increases sharply for all samples and drops as the temperature region of crystallization over 185° is approached. A crystalline sample does not change its sorption behavior in the range 185–200°, whereas amorphous polymer, when passing from 185 to 200° becomes even more compact and its sorption capacity decreases. Oriented STA sorbs *n*-nonyl alcohol to a much greater degree than amorphous and crystalline samples in the range 185–200°.