

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1972

УДК 541.64:547.458.82

### О ПОРИСТОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

*М. В. Цилипеткина, М. М. Извлея, С. Н. Панков,  
А. А. Тагер*

Получение волокон и пленок из раствора может быть осуществлено двумя способами, в основу которых положены принципиально отличающиеся физические явления. Первый способ сводится к тому, что из тонкого слоя раствора растворитель удаляется испарением. Во втором способе удаление растворителя из раствора происходит в процессе фазового распада раствора под действием осадителя. Первый из указанных способов называется в производстве «сухим» методом формования, второй — «мокрым».

Из практики и специальных исследований известно, что волокна и пленки, полученные на основе одного и того же полимера, имеют различные свойства в зависимости от способа формования. Эти отличия обусловлены структурой, которая возникает в процессе формования. Особый интерес представляет исследование структуры пленок и волокон, полученных путем мокрого формования, поскольку по этому методу в промышленности производится большое количество полимерных материалов (искусственные волокна, целлофан и др.).

Цель настоящей работы — исследование одной из важных характеристик таких материалов, а именно их пористости. Работа выполнена на модельных пленках диацетата целлюлозы (ДАЦ) с применением сорбционного метода и электронной микроскопии.

#### Экспериментальная часть \*

Объектами исследования служили ультратонкие пленки ДАЦ толщиной 500—1000 Å (средневязкостный молекулярный  $M_v = 87\ 000$ ), содержание связанной уксусной кислоты 54,8%. Формование пленок производили из 2%-ных растворов в диметилформамиде (ДМФ) или ацетоне путем растекания капли раствора на поверхности дистиллированной воды [1]. В результате диффузии воды в растекшийся слой раствора происходит «осаждение» (превращение однофазного раствора в двухфазную систему) полимера в виде тончайшего слоя — пленки. Очень маленькие участки пленки помещали на опорные сетки без подложки для просмотра в электронном микроскопе УЭМВ-100 ( $\times 6000$ — $10\ 000$ ). Под оставшуюся часть пленки подводили металлическую петлю диаметром 15—20 мм и с ее помощью пленку снимали с поверхности воды. Пленки, полученные таким путем, использовали для изучения пористости сорбционным методом. Было приготовлено несколько сотен пленок общим весом 0,5—0,6 г, что соответствует тому минимальному количеству вещества, которое требуется для сорбционных опытов.

Сорбционные измерения проводили с помощью спиральных весов Мак-Бена с чувствительностью спирали 0,2—0,5 мг/мг при 25° и остаточном давлении  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм [2, 3].

Для сохранения «жесткой» структуры пленок в процессе сорбции в качестве сорбата был взят тщательно очищенный  $\alpha$ -гексан [4, 5]. Степень набухания ДАЦ в  $\alpha$ -гексане не превышала 0,1%. Перед сорбционными опытами пленки тщательно сушили в вакуум-сушилке при остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм, а затем в самой сорбционной установке при остаточном давлении  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм и 25°.

\* В экспериментальной части принимала участие Л. Мильх.

## Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопический снимок пленки ДАЦ (рис. 1, а), полученной из ацетонового ряда является типичным и хорошо воспроизводимым для пленок, полученных в идентичных условиях. Как видно, пленка имеет характер мелкопористого тела, поры в котором распределяются сравнительно равномерно.

Иную картину при электронно-микроскопическом просмотре можно наблюдать в случае пленки, сформованной из раствора в ДМФ (рис. 1, б). Пленка содержит большое число крупных (микронных размеров) пор, разделенных областями, в которых структурные элементы имеют достаточно большую плотность, вследствие чего они плохо разрешаются и просматриваются как очень темные, почти черные участки.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции паров *n*-гексана на обеих пленках. На одной из пленок (кривая 2) сорбцию изучали дважды и, как следует из рисунка, экспериментальные точки, полученные в параллельных опытах, ложатся на одну кривую, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости опыта.

Изотермы имеют типичный S-образный вид с сорбционным гистерезисом и аналогичны изотермам, полученным ранее для волокнистого ацетата целлюлозы [4, 5]. Такой вид изотерм обычно характерен для сорбентов с так называемыми переходными порами, т. е. размерами пор от 16 до 1000—2000 Å [6]. Сорбционная способность пленки, сформованной из ацетонового раствора во всем диапазоне  $p / p_s$ , выше сорбционной способности пленки, полученной из раствора в ДМФ.

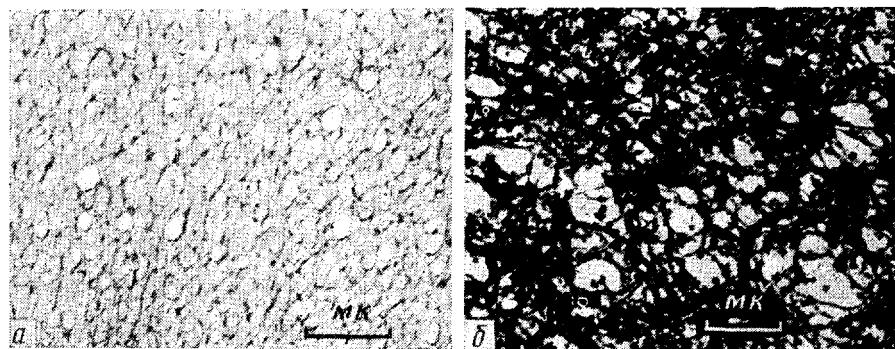


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пленок ДАЦ, сформованных из растворов в ацетоне (а) и ДМФ (б)

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ [7, 8] произведены расчеты удельной поверхности  $S_{уд}$ , а по максимальному количеству сорбированного вещества при  $p / p_s = 1$  рассчитаны величины суммарного объема пор  $W_0$  [8]. Изотермы десорбции были использованы для расчета дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам [8]. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 3.

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о высоких значениях параметров пористой структуры исследованных пленок, по порядку величин приближающихся к лучшим сортам высокопористых актив-

ных углей [9]. Эти данные в сопоставлении с электронно-микроскопическими снимками пленок ДАЦ, полученных сухим способом [4, 10], показывают, что способ формования оказывает существенное влияние на пористую структуру пленки, что отмечалось ранее [5]. Более пористая структура пленки получается при мокром способе формования и зависит от природы той среды, из которой пленка формуется.

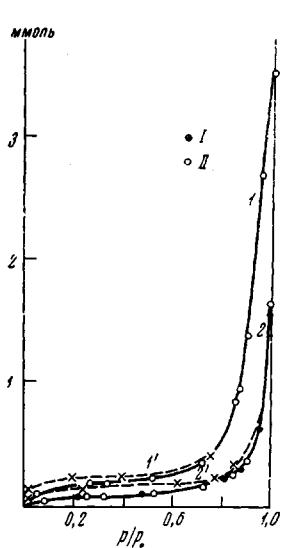


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции (1, 2) и десорбции (1', 2') н-гексана на пленках ДАЦ, сформованных из растворов в ацетоне (1), в ДМФ (2); I и II — первая и вторая серии опытов

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для пленок ДАЦ, сформованных из раствора в ацетоне (1) и ДМФ (2)

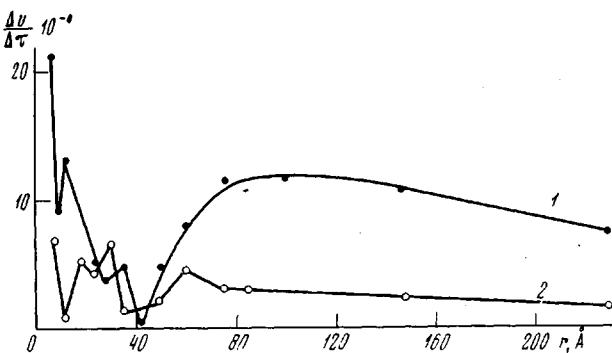


Рис. 3

Так, на основании приведенных электронно-микроскопических данных можно сделать качественное заключение, что пленки ДАЦ, сформованные мокрым способом из ацетоновых растворов, имеют систему более тонких пор, в то время как пленки из растворов в ДМФ из-за образования плотных агрегатов полимера обладают более грубой пористостью. Максимальные размеры пор пленок, полученных из ацетона, судя по электронно-микроскопическим снимкам, — 0,2—0,3 мк, в случае же пленок из ДМФ размеры некоторых пор достигают 1 мк.

Сорбционные данные, в общем, подтверждают это положение и свидетельствуют о том, что пленки, сформованные из ацетоновых растворов, содержат значительно больше мелких пор (40—200 Å), большая часть из которых электронно-микроскопически при указанных выше условиях эксперимента плохо просматривается. В сорбционном процессе происходит заполнение молекулами сорбата пор с размерами порядка  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  см, а более грубые поры, которые отчетливо видны на электронно-микроскопических снимках, методом сорбции вообще нельзя обнаружить. Поэтому особенно плодотворно сочетание обоих методов, с помощью которых можно получить для полимерных сорбентов, так же как и для минеральных [11], более полную информацию о пористости тела.

Представляет интерес рассмотреть полученные данные в аспекте влияния на пористость пленок «качества» растворителя, используемого при формировании, т. е. его термодинамического средства к полимеру. Этот вопрос ранее изучали на пленках сухого формования для полистирола [5]. Было показано, что применение «хорошего» в термодинамическом смысле растворителя приводит к получению более пористых пленок по сравнению с «плохим» растворителем.

При мокром формовании оценка качества растворителя, очевидно, должна быть сделана для смеси растворитель — осадитель, которую следует рас-

сматривать условно как единый растворитель с определенной растворяющей способностью. Растворяющую способность таких смесей удобно определять по диаграммам состояния [5]. На рис. 4 приведены фрагменты диаграмм состояния для систем: ДАЦ — ацетон — вода и ДАЦ — ДМФ — вода. Из этих диаграмм следует, что область неограниченного смешения для первой системы значительно шире, чем для второй. В соответствии с таким способом оценки смесь ДМФ — вода следует отнести к более плохим растворителям для ДАЦ, а смесь ацетон — вода — к более хорошим.

Принимая во внимание это обстоятельство, а также данные электронно-микроскопического и сорбционного метода для ДАЦ-пленок можно заключить, что при мокром формовании, как и при сухом, более пористые пленки получаются при использовании хорошего растворителя.

Установленный факт может быть объяснен тем, что молекулы более хорошего растворителя значительно лучше разрыхляют структуру при растворении ДАЦ, что способствует образованию рыхлой тонкопористой структуры в сформованной пленке.

В связи с полученными результатами следует обратить внимание на одно интересное и важное в практическом отношении обстоятельство, связанное с оценкой «качества» индивидуальных растворителей и бинарных смесей. Так, по имеющимся литературным данным, ДМФ является более хорошим растворителем ДАЦ, чем ацетон [12]. Смесь ДМФ с *n*-гексаном, т. е. жидкостью, не образующей водородных связей с ДМФ, также лучше растворяет ДАЦ, чем смесь ацетона с *n*-гексаном. Добавление воды меняет картину, и смесь ацетона с водой обладает большим сродством к ДАЦ по сравнению со смесью ДМФ и воды. Это, очевидно, связано с образованием водородных связей между молекулами воды и ДМФ и подтверждает предположение о том, что добавление различных осадителей может по-разному изменять растворяющую способность растворителя.

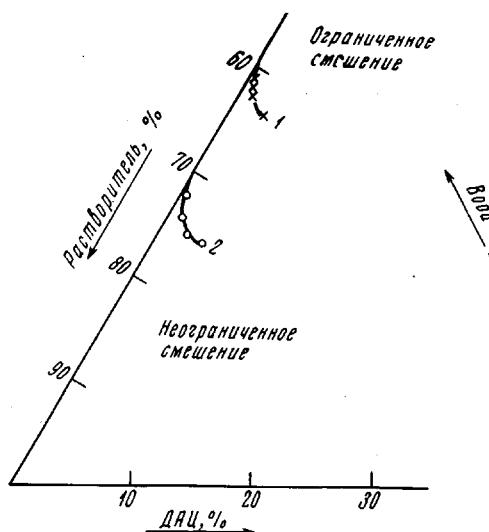


Рис. 4. Диаграммы состояния ДАЦ — растворитель — осадитель (вода); растворители: ацетон (1), ДМФ (2)

## Выходы

1. Методом электронной микроскопии и сорбции паров *n*-гексана изучена пористость ультратонких диацетатцеллюзных пленок (ДАЦ), полученных по способу «мокрого» формования из растворов полимера в ацетоне (АЦ) и диметилформамиде (ДМФ) на поверхности воды. Изучены тройные диаграммы состояния ДАЦ — ДМФ — вода и ДАЦ — АЦ — вода.

2. Показано, что пленки из растворов в АЦ обладают более высокой пористостью, чем из ДМФ. Сделан вывод о том, что при «мокром» формировании, как и при «сухом», более пористые пленки получаются при использовании «хороших» растворителей (смесь АЦ и воды).

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, Возникновение структурных особенностей искусственных волокон на первичных стадиях их формования, Обзорная информация, ВНИИВ, 1969.
2. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948.
3. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипопкина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.
5. М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., **A12**, 1082, 1970.
6. М. М. Дубинин, Сб. докладов I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, т. II, изд-во «Наука», 1967.
7. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
8. А. А. Тагер, М. В. Цилипопкина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печеникина, Высокомолек. соед., **A10**, 1065, 1968.
9. А. А. Тагер, М. В. Цилипопкина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, **144**, 602, 1962.
10. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **511**, 406, 1969.
11. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.
12. М. Курбаналиев, Диссертация, 1968.

---

## ON THE POROSITY OF ULTRA-THIN CELLULOSE ACETATE FILMS

*M. V. Tsilipotkina, M. M. Iovleva, S. P. Papkov, A. A. Tager*

### Summary

The porosity of ultra-thin cellulose acetate films obtained by «wet» forming from acetone and dimethylformamide solutions has been studied by electron microscopy and *n*-hexane vapors sorption. It is shown that the films from acetone solutions have a higher porosity than those from dimethylformamide solutions.

---