

УДК 541.64:539.2

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАРИЛАТОВ

*M. B. Цилипокина, A. A. Тагер, O. B. Нечаева,
A. B. Васильев, L. M. Быкова, C. M. Булыгина,
B. A. Васнев, C. H. Салазкин*

Разработка методов синтеза нового класса термостойких полимеров — полиарилатов (ПА) — требует детального изучения их структуры и влияния на нее различных факторов. Одним из важных элементов структуры полимеров является их пористость, которая оказывает большое влияние на механические, теплофизические свойства, влаго- и газопроницаемость и т. д.

Данная работа посвящена исследованию пористой структуры ПА и выяснению влияния на нее температуры синтеза и молекулярного веса.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили ПА, полученные методами низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсации [1, 2] (таблица). Некоторые образцы были подвергнуты фракционированию, а пористую структуру исследовали для отдельных фракций.

Фракционирование производили методом дробного осаждения добавлением α -тексана к 3%-ному раствору ПА в дихлорэтане (ДХЭ) при $25 \pm 0,5^\circ$ и интенсивном перемешивании. Спустя 20—30 час. после появления устойчивого помутнения, система расслаивалась. Нижний слой, представляющий собой более высокомолекулярную фракцию, каждый раз отделяли от верхнего и разбавляли ДХЭ до 250 мл. Полученный раствор с помощью шприца в виде тонкой струи выливали в трехкратный избыток метанола (осадителя) при постоянной скорости вращения осадительной ванны (78 об/мин). Осажденный таким образом полимер получали либо в виде тонких нитей диаметром ~ 1 мм (образцы 12—14), либо в виде тонкого порошка (образец 11), что облегчало дальнейшую сушку образцов.

Характеристика объектов исследования

Образец, №	ПА на основе	Метод синтеза	Раство- ритель	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	$[\eta]$, дл./г (при 25°)	Молекуляр- ный вес		$W_{\text{Д}}$, см ³ /г	$W_{\text{в}}$, см ³ /г	$r_{\text{ср}}$, А
						средне- вязко- стный	средневес- овой (по светорас- сению в хлорофор- ме)			
1	ДМ-4 и ХТК	Низкотемпе- ратурная по- ликонденса- ция	Дихлор- этан	-30	0,75 *	—	—	112,3	0,184	32,7
2				-20	0,93 *	—	—	113,4	0,506	89,0
3				-10	0,88 *	—	—	—	0,362	—
4				0	0,78 *	—	—	153,0	0,220	28,7
5				30	0,72 *	—	—	97,4	0,128	26,0
6				40	0,93 *	—	—	103,8	0,220	42,3
7				60	0,82 *	—	—	97,4	0,184	37,0
8	ДХ и ХТК	То же	»	30	—	—	13 600	56,7	0,134	—
9				—	—	—	25 800	56,7	0,134	—
10				—	—	—	192 500	82,4	0,149	—
11	Фенолфталеина и хлорангидрида те- рефталевой кислоты (фракции)	Высокотемпе- ратурная по- ликонденса- ция	α -Хлор- нафталин	220	0,31 **	32 000	—	141,0	0,234	31,8
12				—	0,45 **	70 000	—	131,0	0,234	35,7
13				—	0,53 **	88 000	—	144,0	0,263	36,5
14				—	0,67 **	127 000	—	151,5	0,274	36,1

* В тетрахлорэтане. ** В диоксане.

Все образцы ПА с целью удаления остатков низкомолекулярных примесей, которые могли остаться в порах полимера после синтеза и фракционирования, много-кратно промывали метанолом и сушили при остаточном давлении $10^{-5} - 10^{-6}$ мм/25° в течение 10 суток до постоянного веса. Полноту удаления метанола контролировали путем прогревания отдельных проб при 90—95° в течение 3 суток. Постоянство веса проб в процессе прогрева свидетельствовало о полноте удаления жидкости.

Молекулярный вес был определен с помощью светорассеяния* и вискозиметрически. В тех случаях, когда нам были известны константы k и α (образцы 11—14), молекулярный вес рассчитывали по уравнению [3]

$$[\eta] = kM^\alpha = 10,3 \cdot 10^{-4} M^{0,549} \quad (1)$$

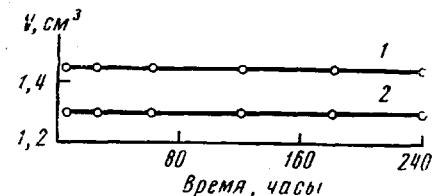


Рис. 1. Кинетика набухания ПА на основе ДХ-ХТК (1) и ДМ-1-ХТК (2) в метаноле

В качестве сорбата использовали пары метилового спирта. Предварительно объемным методом [6] в нем определяли степень набухания исследуемых образцов. Как видно из рис. 1, объем образцов ПА оставался постоянным, что свидетельствует об отсутствии набухания ПА в метиловом спирте.

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры синтеза на пористую структуру образующихся полимеров изучали на примере ПА, полученных конденсацией диметилдиана (ДМ-1) и хлорангидрида терефталевой кислоты (ХТК). На рис. 2 приведена типичная для всех исследованных образцов изотерма сорбции, которая имеет S-образный вид со значительным сорбционным гистерезисом. Такой вид изотерм, обычно наблюдающийся для рыхлоупакованных жесткоцепных полимеров [4, 7], характерен для сорбентов с так называемыми переходными порами, радиус которых лежит в пределах от 16 до 2000 Å [8].

На основании полученных изотерм были рассчитаны суммарный объем пор W_0 , удельная поверхность $s_{уд}$ и средний радиус пор $\bar{r}_{ср}$.

Расчет $s_{уд}$ производили по методу БЭТ [9], W_0 рассчитывали, как это принято [10], по уравнению

$$W_0 = a_{\max} V, \quad (2)$$

где a_{\max} — количество сорбированного вещества (ммоль) при относительном давлении сорбата $p/p_0 = 1$, V — объем 1 ммоля сорбата.

Радиус пор рассчитывали по уравнению (3), выведенному в предположении существования пор цилиндрической формы [11]

$$\bar{r}_{ср} = \frac{2W_0}{s_{уд}} \cdot 10^4 \text{ Å} \quad (3)$$

Рассчитанные значения W_0 , $s_{уд}$ и $\bar{r}_{ср}$, приведенные в таблице, свидетельствуют об очень высокой пористости ПА, достигающей значений пористости высокопористых активных углей [12]. Из изученных в настоящее время полимерных сорбентов величина W_0 порядка 0,2—0,5 см³/г наблюдается только у таких жесткоцепных полимеров, как фенилоны [13], ацетаты целлюлозы [14], а также у сетчатых сополимеров, синтезированных в присутствии различных растворителей [15]. Суммарный объем пор этих полимеров на 1—2 порядка превышает значения W_0 таких жесткоцепных полимеров, как полистирол, полиметилметакрилат, целлюлоза [4, 16] и др.

* Молекулярные веса были измерены в ИНЭОС АН СССР.

Такая высокая пористость ПА обусловлена, по-видимому, двумя причинами: жесткостью их структуры и тем, что синтез ПА проводится в среде растворителя, наличие молекул которого между растущими цепями полимера способствует появлению в нем крупных пор.

На рис. 3 представлены зависимости W_0 , \bar{r}_{cp} и $[\eta]$ образцов от температуры их синтеза. Обращает на себя внимание интересный факт наличия на всех кривых двух максимумов, отвечающих температурам -20 и 40° .

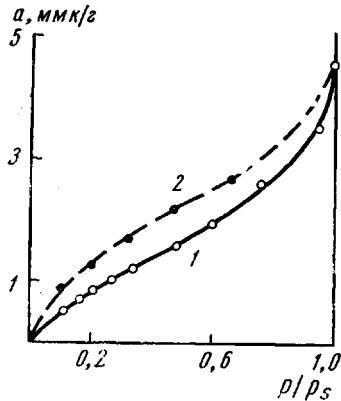


Рис. 2

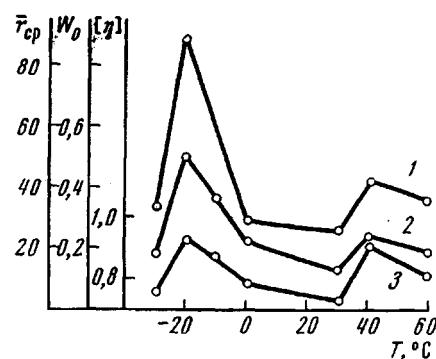


Рис. 3

Рис. 2. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) паров CH_3OH на ПА (ДМ-1 – ХТК), синтезированном в среде дихлорэтана при -30°

Рис. 3. Зависимость \bar{r}_{cp} (1), W_0 (2) и $[\eta]$ (3) ПА на основе ДМ-1 – ХТК от температуры синтеза

Аналогичное влияние температуры синтеза на $[\eta]$ образцов ПА было замечено ранее [17].

Симметричное изменение параметров пористости и $[\eta]$ с температурой синтеза дает основание предполагать, что одной из причин различия в пористости образцов ПА является разница в их молекулярных весах, тем более что влияние молекулярного веса на плотность упаковки жесткоцепных полимеров хорошо известно [4, 16].

К сожалению, для ПА, полученных на основе ДМ-1 и ХТК, не имеется значений констант k и a , и мы не имели возможности рассчитать их молекулярный вес. Кроме того, мы располагали очень небольшим количеством этих полимеров. Поэтому для выяснения вопроса о влиянии молекулярного веса на пористую структуру ПА были использованы фракции ПА иного химического строения, полученные как в среде дихлорэтана, так и в среде α -хлорнафтилина. Изотермы сорбции для этих образцов представлены на рис. 4 и 5, значения s_{ud} , W_0 и \bar{r}_{cp} — в таблице. Как видно из рисунков, для этих образцов, так же как и в случае ПА на основе ДМ-1 и ХТК, наблюдается S-образный вид изотерм с сорбционным гистерезисом.

Мы не будем сравнивать значения параметров пористости образцов, полученных в среде различных растворителей. Этому вопросу будет посвящено специальное исследование. Нас в данном случае интересует только влияние молекулярного веса, увеличение которого приводит к сравнительно незначительному, но закономерному возрастанию W_0 , s_{ud} и \bar{r}_{cp} .

Эти данные подтверждают высказанное предположение о том, что сложный характер зависимости параметров пористости от температуры синтеза ПА связан с тем, что последняя сложным образом влияет на их молекулярный вес. Как указывалось ранее, это, по-видимому, вызвано двойственной катализической ролью третичного амина, применяемого в качестве катализатора в процессе низкотемпературной поликонденсации ПА [17].

Однако даже при одинаковых значениях $[\eta]$ образцы 2 и 6, синтезированные при -20 и 40° , отличаются суммарным объемом пор почти в 2 раза.

Следовательно, температура синтеза влияет на параметры пористости не только через влияние на молекулярный вес продукта, но, по-видимому, и непосредственно на его структуру, которая при одних температурных условиях получается более, а при других менее плотной.

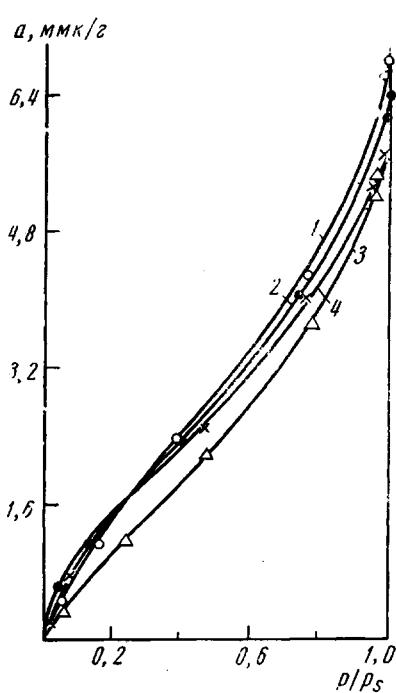


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы сорбции паров CH_3OH ПА с молекулярным весом 127 000 (1), 88 000 (2), 70 000 (3) и 32 000 (4)

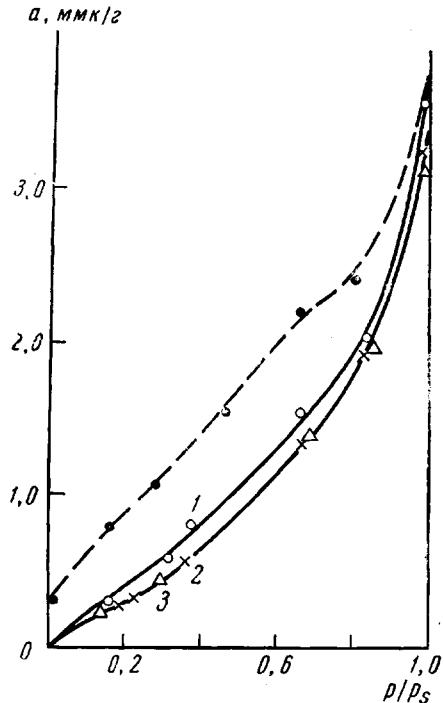


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы сорбции (сплошная линия) и десорбции паров (штриховая линия) CH_3OH ПА на основе ДХ и ХТК с молекулярным весом 192 500 (1), 25 800 (2) и 13 600 (3)

Таким образом, экспериментальный материал свидетельствует о чрезвычайно развитой пористой структуре ПА, которую можно регулировать путем изменения условий синтеза.

Выводы

1. Изучена сорбция паров метилового спирта на полиарилатах (ПА), синтезированных на основе диметилдиана и хлорангидрида терефталевой кислоты (ХТК), дихлордиана и ХТК и фенолфталеина с ХТК. На основании изотерм сорбции рассчитаны параметры пористости: суммарный объем пор, удельная поверхность и средний радиус пор.

2. Установлено, что ПА на основе бисфенолов и ароматических двуосновных кислот обладают очень большими значениями суммарного объема пор, достигающего $\sim 0,2-0,5 \text{ cm}^3/\text{г}$.

3. Показана возможность регулирования пористой структуры ПА путем изменения температуры синтеза. При этом установлено сложное влияние температуры на параметры пористости и молекулярный вес.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., **A9**, 402, 1967.
2. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 522, 1967.
3. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипоктина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.
5. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
6. I. N. Bodamer, Industr. and Engng Chem., **45**, 2577, 1953.
7. М. В. Цилипоктина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., **A12**, 1082, 1970.
8. М. М. Дубинин, Сб. докладов на I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, изд-во «Наука», 1967.
9. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 309, 1938.
10. А. А. Тагер, М. В. Цилипоктина, А. Б. Пашков, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина, Пласт. массы, 1966, № 3, 23.
11. Е. Вортель, Przemysl chem., 1967, № 12, 723.
12. А. А. Тагер, М. В. Цилипоктина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, **144**, 602, 1962.
13. А. А. Тагер, М. В. Цилипоктина, О. В. Нечаева, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., **B11**, 368, 1969.
14. М. В. Цилипоктина, М. М. Иовлева, А. А. Тагер, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **A14**, 246, 1972.
15. А. А. Тагер, М. В. Цилипоктина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печеникина, Высокомолек. соед., **A10**, 1065, 1968.
16. М. В. Цилипоктина, Диссертация, 1963.
17. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, **187**, 1297, 1969.

POROUS STRUCTURE OF POLYARYLATES

*M. V. Tsiliipotkina, A. A. Tager, O. V. Nechaeva,
A. V. Vasil'ev, L. M. Bykova, S. M. Bulygina,
V. A. Vasnev, S. N. Salazkin*

Summary

The porous structure of polyarylates (PA) prepared by low-temperature polycondensation of dimethyl- and dichlorodiphenylolpropane with terephthalyl chloride (TC) in dichloroethane has been investigated as well as that of PA based on phenolphthalein and TC obtained in *a*-chloronaphthalene by high-temperature polycondensation. The sorption of methyl alcohol vapors has been studied on all samples. From the sorption isotherms the values of the total pore volume (W_0), the mean radius (r_m) and the specific surface (s_{sp}) have been calculated. The PA studied have an extraordinarily developed porous structure, their W_0 reaching $\sim 0,2\text{--}0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. The results testify that it is possible to control the porous structure of PA by varying the synthesis temperature, which affects in a complicated manner the porosity parameters of PA and their molecular weight.
