

УДК 541.64:539.2

**РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА**

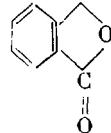
*A. A. Тагер, М. В. Цилипопкина, О. В. Нечаева,
В. А. Васнев, С. Н. Салазкин, А. В. Васильев,
Л. М. Мильх*

Установлено, что высокоразвитая пористая структура ароматических полимеров обусловлена присутствием в реакционной среде растворителя в процессе их синтеза. Показано, что качество растворителя оказывает влияние на формирование пористой структуры полимеров и не влияет на плотность их молекулярной упаковки. Изучены диаграммы состояния для двух систем ароматический полимер – растворитель и показано, что они могут иметь как верхние, так и нижние критические температуры растворения, т. е. качество растворителя может по-разному изменяться с изменением температуры синтеза.

Ранее [1] было высказано предположение, что одной из возможных причин образования высокоразвитой пористой структуры ароматических полимеров, синтезированных поликонденсацией в растворе, является присутствие в реакционной среде растворителя.

Для проверки этого предположения в данной работе изучена пористость некоторых ароматических полимеров, полученных в присутствии и в отсутствие растворителя, и исследовано влияние термодинамического сродства (качества) растворителя на параметры пористой структуры полимеров.

Объектами исследования служили: полиметиленфталид $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$ (ПМФ),



полученный методом полимеризации в расплаве и растворе в ДМФ (табл. 1); полиарилаты на основе терефталевой кислоты и бисфенолов (фенолфталеин, диметил- и дихлордиан), синтезированные методом высокого и низкотемпературной поликонденсации в среде различных растворителей (табл. 2). Образцы 1–9, 11 растворялись или набухали в реакционной среде и их высаживали метанолом. Образец 10, синтезированный в ацетоне, самопроизвольно выпадал в осадок.

Молекулярную массу полимеров определяли методом светорассеяния ($\text{DX}-1$) или вискозиметрически ($\Phi-2$), используя уравнение [2]

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

Для оценки термодинамического сродства растворителей, использованных в процессе синтеза, к полиарилату $\text{DX}-1$ определяли давление пара растворителя над его раствором p_1 и рассчитывали разности химического потенциала $\Delta\mu_1$ по уравнению

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_0^0, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная и p_0^0 – давление насыщенного пара растворителя.

Определение давления пара производили на сорбционной установке [3], используя спиральные весы Мак-Бена с чувствительностью спиралей 0,5–0,6 $\text{мм}/\text{мг}$.

Таблица 1

Характеристика образцов ПМФ

Способ синтеза ПМФ	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$		$W_{\text{0}}^{\text{макс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
	ρ_{K}	ρ_{H}	
В растворе	0,55	1,33	1,06
В расплаве	1,33	1,33	0

Таблица 2

Параметры пористой структуры полиарилатов, синтезированных в среде различных растворителей

№ опыта, №	Полиарилат	$M \cdot 10^4$	Условия синтеза		$\Delta\mu_1, \text{кал/моль}$ ($x_2^* = 0,35$)	Плотность, г/см^3		$s_{\text{уд}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$r_{\text{ср}}^*, \text{\AA}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$W_{\text{макс}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	K
			$T, ^\circ\text{C}$	растворитель		ρ_K	ρ_H					
1	ДХ-1	9,5	20	Хлорбензол	-250	0,44	1,341	80	136	0,54	1,52	0,65
2		6,3	20	Диоксан	-200	0,46	1,333	98	47	0,23	1,42	0,65
3		5,7	20	o-Дихлорбензол	-	0,47	1,347	118	50	0,21	1,39	0,66
4		15,0	20	Дихлорэтан	-150	0,46	1,345	81	39	0,20	1,43	0,66
5		1,9	20	Циклогексанон	-100	0,46	1,339	83	48	0,18	1,42	0,65
6		10,0	20	Бензол	-60	0,60	1,340	83	34	0,14	0,92	0,65
7	Ф-2	7,2	220	α -Хлорнафталин	Растворяется	-	-	165	36	0,30	-	0,69
8		4,5	220	Дитолилметан	Ограниченно	-	-	140	30	0,21	-	0,69
9		-	20	Дихлорэтан	Растворяется	0,28	1,307	83	93	0,39	2,81	0,69
10		-	20	Ацетон	Высаживается	0,51	1,307	52	58	0,27	1,20	0,69
11	ДМ-1	-	30	Дихлорэтан	Растворяется	-	-	-	-	-	-	-

* x_2 — мольная доля полимера.

Пористую структуру полимеров оценивали сорбционным методом и на основании данных по «кажущимся» и «истинным» плотностям [4]. «Кажущиеся» плотности ρ_k определяли дилатометрически, используя метод Плаченова [5]. Дилатометр заполняли ртутью, которая не смачивает поверхность образцов и не проникает внутрь пор. «Истинные» плотности ρ_a определяли цикнометрически. В качестве пикнометрической жидкости служил метанол, который хорошо смачивает поверхность полимера и проникает в его поры. Метанол применяли в качестве сорбата при сорбционных измерениях. Предварительными опытами было установлено, что данные полимеры в парах метанола не набухают.

На основании изотерм сорбции рассчитывали удельную поверхность s_{ud} , суммарный объем пор W_0 и их средний радиус r_{cp} и строили дифференциальные кривые распределения объема пор по их размерам. Расчеты производили по общепринятым методам, описанным в [1, 6].

Значения плотностей были использованы для расчета максимального объема пор, в который могут проникать молекулы сорбатов любых размеров, по уравнению [4, 7].

$$W_0^{\max} = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_a} \quad (3)$$

В табл. 1 приведены для сравнения данные ρ_k , ρ_a и W_0^{\max} для двух образцов полимера, полученных полимеризацией в присутствии и в отсутствие растворителя. Отчетливо видно, что высокоразвитая пористая структура линейного ароматического полимера обусловлена присутствием в реакционной среде растворителя. Тот же полимер, синтезированный в расплаве, обладает практически нулевой пористостью. Очевидно, растворитель распределяется в полимере и после его удаления остаются большие пустые пространства. Аналогичное явление было обнаружено для «спиленых» полимеров, синтезированных в среде растворителей [8–9]. По-видимому, то же самое происходит в процессе поликонденсации в растворе. Удаление побочных продуктов поликонденсации вместе с растворителем может способствовать образованию еще более развитой пористой структуры полимера.

Таким образом, присутствие в реакционной среде растворителя в процессе синтеза не только облегчает протекание самой реакции, но играет существенную роль в формировании высокоразвитой пористой структуры полимера.

В связи с этим представляло интерес выяснить влияние качества растворителя на параметры пористой структуры полиарилатов.

Как видно из табл. 2, значения $\Delta\mu_1$ становятся более отрицательными в ряду бензол — циклогексанон — дихлорэтан — диоксан — хлорбензол. Следовательно, самым плохим растворителем для ДХ-1 является бензол, самым хорошим — хлорбензол. Однако данные образцы полиарилата были высажены в один и тот же осадитель — метанол, и, как следует из табл. 2 и рис. 1, качество растворителя, присутствовавшего в процессе синтеза, практически не оказывается на величине удельной поверхности образцов и в ряде случаев не оказывается на суммарном объеме пор. Это объясняется тем, что при высушивании удаляется фактически одна и та же жидкость, и контракция, связанная с величиной поверхностного напряжения [10], во всех случаях одинакова. Следовательно, при получении ароматических полимеров в гомогенных условиях с последующим их высаживанием в осадитель разница в их структуре, которая задается в процессе синтеза, может в значительной степени нивелироваться.

Однако при очень большой разнице в термодинамическом сродстве растворителей к синтезируемому полимеру (образцы 1 и 6–8) наблюдается большое различие в параметрах пористой структуры полимера. Это обусловлено влиянием растворителя на конформацию макромолекул и их размеры, а также на степень агрегирования. В присутствии очень плохих растворителей можно ожидать образования при синтезе скатых макромолекулярных клубков, ассоциирующих в глобулы. Последние упаковываются по типу плотной упаковки шаров. В среде хорошего растворителя макромолекулы имеют более развернутую конформацию и могут

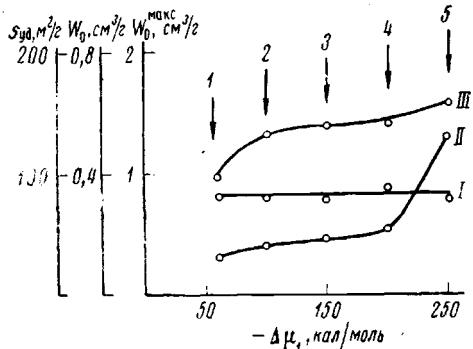


Рис. 1

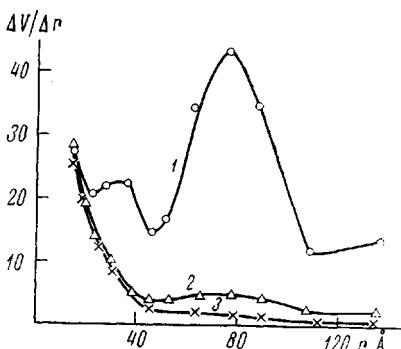


Рис. 2

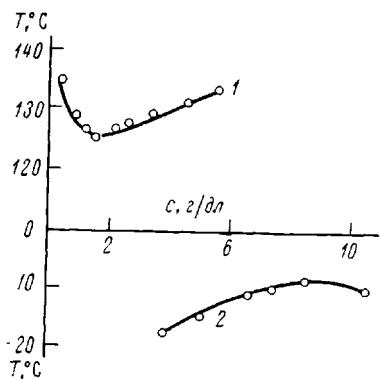


Рис. 3

упаковываться в фибриллы. Глобуллярная структура полиарилата Ф-2 в плохом растворителе (дитолилметане) и фибриллярная — в хорошем (α -хлорнафталине) была показана в работе [11].

В самих фибриллах, по-видимому, молекулы упакованы плотно, а развитая пористая структура является результатом неплотной упаковки фибрилл. Действительно, дифференциальные кривые распределения (рис. 2) свидетельствуют о том, что именно у образца полиарилата ДХ-1, синтезированного в присутствии лучшего растворителя (хлорбензола), наблюдается наибольшая доля крупных пор. Из табл. 2 следует, что суммарный объем пор и их средние радиусы у образцов, полученных в среде хорошего растворителя, могут превышать соответствующие параметры образцов, синтезированных в плохом по качеству растворителе, в 4 раза.

Этот вывод, как нам представляется, очень существен и потому, что качество растворителя, как известно, может изменяться с температурой, причем в одних случаях оно улучшается с повышением температуры, а в других — с понижением [12]. В этой связи нами были изучены диаграммы состояния растворов полиарилатов Ф-2 и ДМ-1. Из рис. 3 отчетливо видно, что система полиарилат ДМ-1 — дихлорэтан имеет верхнюю критическую температуру растворения (ВКТР), а система Ф-2 — хлороформ — нижнюю критическую температуру растворения (НКТР). В области температур ниже ВКТР и выше НКТР обе системы гетерогенны. Это следует иметь в виду, проводя синтез при разных температурах, так как известно, что закономерности проведения синтеза в гомогенных и гетерогенных условиях различны [13]. Возможно, что именно с этим связана сложная температурная зависимость параметров пористой структуры [1] и других свойств полиарилатов [14].

В табл. 2 приведены параметры пористой структуры, рассчитанные на основании сорбционных измерений, которые, как известно, могут дать

информацию только о порах, не превышающих размеры 10^{-5} см [15]. Поэтому величина W_0 , являющаяся, по существу, предельным объемом адсорбционного пространства, меньше W_0^{\max} . Более крупные поры могут быть обнаружены методом ртутной порометрии [16] и достигать тысяч и сотен тысяч ангстрем.

Огромные значения радиусов пор (10^{-6} – 10^{-3} см) ничего общего не имеют с молекулярной упаковкой полимера. Это пустоты между надмолекулярными образованиями, возникающие в процессе синтеза, но возникающие не случайно, так как при соблюдении строго идентичных условий синтеза средний размер пор полимера одного и того же химического строения всегда одинаков [17].

Для суждения о плотности упаковки полимера необходимо из значения объема тела V_t , вычесть значение W_0^{\max} . Тогда мы получим объем, включающий в себя собственный объем макромолекул V_w и объем ультрамикроскопических пустот между ними, которые всегда имеются при самой плотной упаковке и которые недоступны для проникновения даже самых малых молекул V_n [4]

$$V_t - W_0^{\max} = V_w + V_n \quad (4)$$

Коэффициент упаковки в этом случае может быть рассчитан по уравнению

$$K = \frac{V_w}{V_t - W_0^{\max}} \quad (5)$$

Значения K , приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что коэффициент упаковки полиарилатов не зависит от качества растворителя, в котором они были синтезированы, и зависит от химического строения полимера, что согласуется с [4]. При этом большая плотность упаковки (большие величины K) наблюдается для полиарилата Ф-2 по сравнению с полиарилатом ДХ-1. Более рыхлая упаковка последнего связана, очевидно, с наличием в качестве заместителей в ароматических ядрах полярных атомов хлора, приводящим к большей жесткости их цепей.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
18 X 1974

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, О. В. Нечаева, А. В. Васильев, Л. М. Быкова, С. М. Булыгина, В. А. Васнецов, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., А14, 2053, 1972.
2. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
3. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
4. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., А17, 1346, 1975.
5. Т. Г. Плаченов, Б. Р. Кейер, И. Н. Черниговский, Заводск. лаб., 36, 117, 1970.
6. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
7. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимиздат, 1932, стр. 281.
8. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печеникина, Высокомолек. соед., А10, 1065, 1968.
9. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, М. А. Лагунова, Высокомолек. соед., А13, 2370, 1971.
10. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейфайн, Коллоидн. ж., 15, 45, 1953.
11. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964.
12. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
13. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
14. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
15. М. М. Дубинин, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», 1970, стр. 251.
16. О. В. Нечаева, М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Т. П. Нетименко, Высокомолек. соед., А17, 2347, 1975.
17. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, О. В. Нечаева, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., Б11, 368, 1969.