

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64:539.217.1:620.192.47

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РТУТНОЙ ПОРOMETРИИ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ**

*О. В. Нечаева, М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Т. П. Нетименко*

Исследованы как общие изменения в объеме пор, так и необратимые изменения, происходящие в пористой структуре образцов поли-ацетата Ф-1 при заполнении пор ртутью при высоких давлениях в процессе порометрических измерений. Показано, что результаты, полученные по параметрам пористой структуры полимеров методом ртутной порометрии, являются завышенными, что связано в основном с обратимыми вынужденно-эластическими деформациями, проявляющимися в полимере под действием высоких давлений в процессе опыта.

В последние годы для исследования пористой структуры полимеров (волокон, пленок, ионообменных смол и др.) [1–3], так же как и для минеральных сорбентов, широко привлекается метод ртутной порометрии (РП), основанный на заполнении пор ртутью под давлением. Этот метод дает возможность оценить параметры пористой структуры сорбентов – радиусы пор  $r$ , суммарный объем пор  $W_0$ , удельную поверхность  $s_{уд}$  и получить информацию о распределении объема пор по их размерам в виде дифференциальных кривых распределения (ДКР).

В отличие от метода сорбции паров низкомолекулярных веществ, позволяющего определять параметры пор с  $r$  от 16 до 1000–2000 Å [4], метод РП дает возможность оценить размеры пор от ~30 до сотен тысяч ангстрем. Для этого следует приложить давления, в ряде случаев достигающие несколько тысяч атмосфер. Многие исследователи полагают, что такие давления способны вызывать изменения в структуре полимеров в процессе опыта, что может служить источником ошибок данного метода [5, 6]. Экспериментальные исследования, проведенные для минеральных сорбентов, показали, что в одних случаях эти изменения сравнительно невелики вплоть до давления 2000 атмосфер [7], в других – изменение скелета жестких сорбентов весьма значительно [5, 8]. Это, в первую очередь, относится к материалам с крупными порами, обладающими тонкими механически непрочными стенками [6]. Изменения в структуре минеральных сорбентов вызваны в основном необратимым механическим разрушением стенок пор [5], что связано с хрупкостью этих материалов. Необратимые изменения структуры могут быть связаны и с пластическими деформациями, приводящими к уплотнению тела [9].

Очевидно, еще сложнее обстоит дело с полимерными материалами, в которых помимо пластических деформаций (процессов течения) могут проявляться обратимые эластические, а под действием высоких давлений – вынужденно-эластические деформации. Наличие обратимых деформаций, с одной стороны, может предотвращать механические разрушения стенок пор, с другой – вызывать иные самые разнообразные изменения в структуре полимеров.

В зависимости от характера пористой структуры полимеров можно представить различные варианты ее изменения в процессе заполнения пор ртутью под давлением. Так, в случае однороднопористых сорбентов, когда все поры заполняются ртутью при практически одинаковом давлении, стенки пор, испытывая давление с обеих сторон, могут сжиматься (происходит «подпрессовка» стенок). Учитывая, что коэффициенты сжимаемости полимеров составляют  $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{kG}$  [10], изменения в объеме тела за счет всестороннего сжатия стенок пор при давлении ~2000 атмосфер не должны превышать 8%. При гетерогенном распределении объема пор по их размерам разные поры заполняются ртутью при различных давлениях. В этих условиях стенка между двумя порами, одна из которых заполнена ртутью, а другая еще не заполнена, испытывая одностороннее давление, может деформироваться. При этом деформации могут носить как обратимый, так и необратимый характер. На возмож-

ность упругого и неупругого сжатия полимеров в процессе порометрических измерений имеется указание в работе [11].

Таким образом, при изучении пористости полимеров методом РП могут иметь место как обратимые, так и необратимые изменения в их структуре. Задача данной работы состояла в том, чтобы выявить эти изменения и рассмотреть, в какой степени они отражаются на параметрах пористой структуры полимеров, определяемых данным методом.

Объектами исследования служили порошкообразный полиарилат (ПА) марки Ф-1, синтезированный на основе хлорангидрида изофталевой кислоты и фенолфталеина методом высокотемпературной поликонденсации в растворе ( $M=1,3 \cdot 10^4$ ), и образец, полученный прессованием этого же ПА при  $340^\circ$  и давлении  $10 \text{ кГ/см}^2$ .

В работе определяли как общие изменения в объеме пор образцов, так и необратимые изменения, происходящие в пористой структуре образцов ПА при заполнении пор ртутью при высоких давлениях.

Для определения общих изменений сравнивали суммарный объем пор, определенный методом РП, с максимальным объемом пор, доступным молекулам низкомолекулярных веществ  $W_0^{\max}$ , рассчитанным на основании кажущейся  $\rho_r$  и истинной  $\rho_n$  плотностей [12]

$$W_0^{\max} = \frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_n} \quad (1)$$

$\rho_r$  определяли методом, предложенным Плаченовым [13]. Значения  $\rho_n$  взяты из [14].

Необратимые изменения скелета минеральных пористых тел обычно устанавливаются путем изучения исходной пористой структуры сорбента порометрическим и сорбционным методами с последующим удалением из пор ртути и повторным снятием порограмм и изотерм сорбции. Аналогичный подход был осуществлен нами по отношению к полимерам.

Порометрические измерения производили на поромерах высокого давления ПА-ЗМ [15] и низкого давления системы Саракова [16]. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали суммарный объем пор и строили интегральные кривые распределения объема пор по радиусам  $\Delta V=f(r)$ . Графическим дифференцированием получали ДКР, построенные в координатах  $\Delta V/\Delta \lg r=f(r)$ .

Систематическая относительная ошибка в измерении объема вдавленной ртути составляла  $0,2\%$ , в измерении  $r \sim 5\%$ .

Сорбционные измерения проводили на спиральных весах Мак-Бена [17] с чувствительностью спиралей  $0,9-1,0 \text{ мм/мг}$  при остаточном давлении воздуха  $\sim 10^{-5}-10^{-6} \text{ тор}$ . На основании экспериментальных данных строили изотермы сорбции и десорбции в координатах  $a=f(p/p_s)$  ( $a$  – равновесное количество миллимоля сорбированного вещества 1 граммом сорбента,  $p/p_s$  – относительное давление пара). По максимальному количеству сорбированного вещества  $a_{\max}$  при  $p/p_s=1$  рассчитывали  $W_0$

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

( $v$  – объем 1 ммоля сорбата).

Десорбционные ветви изотерм использовали для расчета ДКР, который производили по общепринятой методике [18]. В качестве сорбата использовали  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в котором, как показали предварительные исследования, данные образцы ПА практически не набухают.

Удаление ртути проводили при  $150^\circ$  и остаточном давлении  $10^{-2} \text{ тор}$  в течение 20 час. до постоянного веса. Испарявшуюся ртуть отводили в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Полноту удаления ртути контролировали специальными опытами, обрабатывая отдельные пробы образца смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для окисления и разрушения полимера и перевода металлической ртути в  $\text{Hg}^{2+}$ .

Проведенный затем качественный анализ на  $\text{Hg}^{2+}$  [19] показал отсутствие ртути в обработанном при высокой температуре образце.

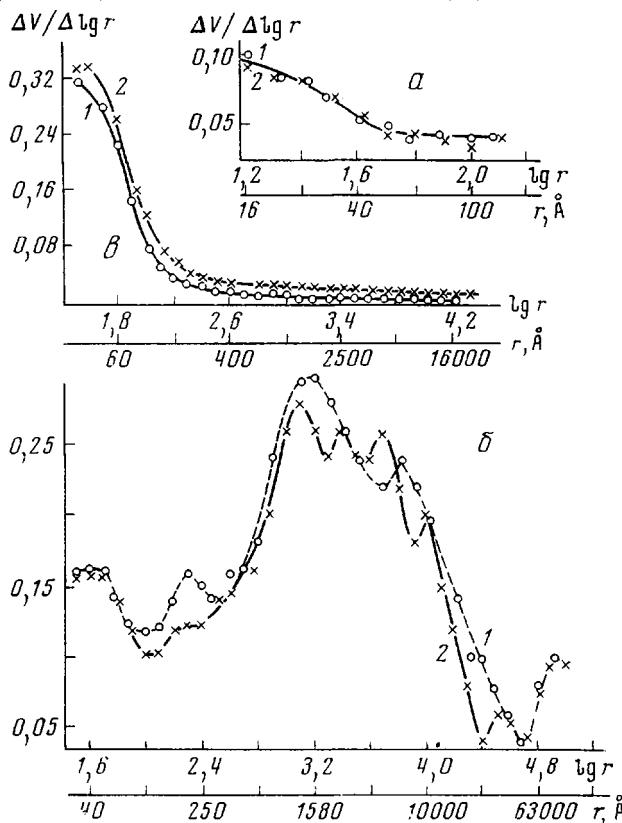
Термическая обработка полимеров может привести к изменениям их пористой структуры [20]. Поэтому результаты исследования пористой структуры образцов полимера, после удаления из пор ртути сравнивали с данными по пористости исходных образцов, предварительно прогретых в «холостом» опыте при тех же условиях, при которых проводили удаление ртути.

Полученные результаты представлены в таблице и на рисунке.

Поскольку, как указано выше, с помощью сорбционного метода можно оценить размер сравнительно мелких пор, значения  $W_0$ , рассчитанные на основании изотерм сорбции, намного меньше  $W_0^{\max}$ , определенных методом РП. При этом значения  $W_0$ , рассчитанные обоими методами, для образца II значительно ниже  $W_0$  образца I. Это согласуется с данными работы [21] и связано с уплотнением полимерного материала в процессе прессования при высоких температурах.

Из таблицы и рисунка, а, б следует, что значения  $W_0$  порошкообразного ПА, определенные на основании изотерм сорбции, и ДКР, рассчитанные из десорбционных кривых этих изотерм, при повторных измерениях после удаления ртути полностью совпадают с  $W_0^{\max}$  и ДКР исходного образца. Совпадают практически и начальные участки ДКР, определенные методом РП. Для пор больших, чем  $100 \text{ \AA}$ , ДКР исход-

ного образца и образца, подвергнутого повторным порометрическим испытаниям, несколько отличаются: незначительно уменьшается доля пор с радиусами 100–320, 1000–2500, 12 000–31 000 Å и происходит смещение пика, отвечающего  $r \sim 6300$  Å в область с меньшими радиусами ( $\sim 5000$  Å). Такое перераспределение объема пор по их размерам привело к уменьшению  $W_0$  на  $\sim 10\%$  (от 0,62, до 0,54  $\text{cm}^3/\text{g}$ ).



Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для порошкообразного (а, б) и спрессованного ПА (в), полученные сорбционным методом (а) и методом РП (б, в) для исходного образца (1) и образца, из пор которого после первичных порометрических испытаний удалена ртуть (2)

В случае спрессованного образца ПА, обладающего мало развитой пористой структурой, основную долю в которой составляют поры с  $r < 100$  Å (рисунок, в), необратимых изменений вообще не происходит: величины  $W_0$  образца до и после удаления ртути очень близки, полностью сохраняется и характер ДКР.

Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что в процессе ртутнопорометрических измерений необратимые изменения в

#### Характеристика пористой структуры ПА

Образец, №	Образец	$W_0^*$ , $\text{cm}^3/\text{g}$				$\rho_T$	$\rho_n$	$W_0^{\text{макс}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ для ис- ходного образца			
		сорбционный метод		метод РП							
		1	2	1	2						
I	ПА порошкообразный	0,23	0,23	0,62	0,54	0,74	1,296	0,58			
II	ПА, спрессованный под давлением 10 $\text{kG}/\text{cm}^2$	0,13	—	0,20	0,22	1,10	1,296	0,14			

\* 1 — исходный образец, 2 — после удаления из пор ртути.

структуре изученных ПА сравнительно невелики и происходят так же, как и в случае минеральных сорбентов, главным образом за счет изменения крупных пор. Размеры малых пор практически остаются постоянными.

Однако, как следует из таблицы, общий объем вдавленной ртути в обоих случаях превышает максимальный объем пустот, доступный молекулам низкомолекулярных веществ ( $W_0 > W_0^{\text{макс}}$ ), т. е. результаты по параметрам пористой структуры полимеров, полученные методом РП, являются завышенными, что связано, очевидно, с проявлением обратимых вынужденно-эластических деформаций. В зависимости от природы полимеров, гибкости цепей их способность к такого рода деформациям, по-видимому, будет различна. В связи с этим нам представляется замечание Саракова [22], касающееся минеральных сорбентов, справедливым и для полимеров, а именно: метод ртутной порометрии из-за некоторой неопределенности нельзя использовать как самостоятельный, но он дает важную дополнительную информацию в комплексе с другими методами для сорбентов с одинаковым химическим строением.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
25 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Wagner, W. R. Merkle, Chem. fasern, 17, 607, 1967.
2. K. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., B2, 587, 1964.
3. Л. К. Светлов, С. М. Раховская, Л. И. Хомутов, Л. И. Борисская, В. С. Деменкова, Коллоидн. ж., 38, 284, 1971.
4. М. М. Дубинин, Тезисы докладов на I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, Москва, 1967.
5. А. И. Сараков, Ж. физ. химии, 37, 465, 1963.
6. А. В. Киселев, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
7. Т. Г. Плаченов, В. Ф. Карельская, М. Я. Пулерович, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1958.
8. Т. Г. Плаченов, Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, Москва, 1973.
9. П. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., 1935.
10. С. Б. Айбиндер, К. И. Алксне, Э. Л. Тюнина, М. Г. Лака, Свойства полимеров при высоких давлениях, «Химия», 1973.
11. Е. П. Краснов, В. В. Дронников, Г. С. Круглова, Механика полимеров, 1973, 623.
12. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Росхимтехиздат, 1932.
13. Т. Г. Плаченов, Б. Р. Кейер, И. Н. Черниговский, Заводск. лаб., 36, 117, 1970.
14. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
15. Т. Г. Плаченов, Ж. прикл. химии, 28, 245, 1955.
16. М. М. Дубинин, А. И. Сараков, Г. А. Рябиков, Ж. физ. химии, 32, 1404, 1958.
17. С. Бранаэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
18. А. А. Тагер, М. В. Цилипогкина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печенкина, Высокомолек. соед., A10, 1065, 1968.
19. В. Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа, Госхимиздат, 1962, стр. 384.
20. А. А. Тагер, М. В. Цилипогкина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 124, 133, 1959.
21. М. В. Цилипогкина, О. В. Нечаева, Ю. С. Бессонов, Н. А. Сидоров, А. А. Тагер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A17, 1591, 1975.
22. А. И. Сараков, Диссертация, 1973.