

УДК 541(64+12.034):539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ
НА СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ, ПОРИСТОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ
УПАКОВКИ ПОЛИАРИЛАТОВ**

***М. В. Цилипопкина, О. В. Нечаева, Ю. С. Бессонов,
Н. А. Сидоров, А. А. Тагер, Б. П. Штаркман***

Для порошкообразных полиарилатов Ф-1 и Д-10, а также для образцов этих полимеров, спрессованных при 340° и различных давлениях (от 10 до 3125 кГ/см²), сорбционным методом определены суммарные объемы пор W_0 , на основании экспериментально определенных «кажущихся» и «истинных» плотностей рассчитаны величины общего объема пустот V_E , максимального объема пустот, доступного молекулам низкомолекулярных веществ W_0^{\max} , объема пустот в принципе недоступного каким-либо молекулам сорбата $V_{\text{нед}}$, а также коэффициенты упаковки всех образцов полимеров K_L и коэффициенты упаковки монолитных образцов K_m . Исследованы теплоты растворения образцов в хлороформе. Результаты исследования показали, что под влиянием приложенного в процессе прессования давления значения $V_{\text{нед}}$ и K_m не меняются, и изменение V_E обусловлено изменением W_0^{\max} и W_0 , причем основные изменения этих параметров происходят в области давлений до 200 кГ/см².

Одним из методов получения монолитных полимерных стекол является прессование исходных порошкообразных полимеров при высоких давлениях и температурах. Эксплуатационные свойства таких стекол могут зависеть от ряда факторов и, в частности от наличия различного рода пустот, имеющихся в этих материалах.

Задачей данной работы явилось изучение влияния давления прессования на некоторые параметры, так или иначе отражающие величину пустых пространств, имеющихся в твердых телах, как-то: свободный объем, или общий объем пустот V_E [1], коэффициент упаковки K , суммарный объем пор W_0 , их радиусы r_{cp} и удельная поверхность s_{ud} .

Объектами исследования служили порошкообразные полиарилаты (ПА) марок Ф-1 и Д-10, синтезированные методами высоко- и низкотемпературной поликонденсации в растворе [2–3], и образцы тех же ПА, спрессованных при 340° в течение 5 мин. при различных давлениях (от 10 до 3125 кГ/см²).

Для всех образцов были определены так называемые «кажущиеся» и «истинные» плотности при 25°. Названия эти общеприняты [4–5], но не очень удачны, так как «кажущаяся» плотность ρ_k – это по существу реальная плотность реального полимера с учетом имеющихся в нем пор. Истинная плотность ρ_i – это плотность полимера без учета пор, т. е. плотность гипотетического монолитного полимера того же химического строения.

Определение ρ_k производили способом, предложенным Плаченовым [6] с использованием дилатометра, заполняющегося ртутью, которая практически не смачивает поверхность образцов, т. е. не проникает в его поры. ρ_k определяли в обычных пикнометрах. В качестве пикнометрической жидкости использовали абсолютированный метanol, хорошо смачивающий поверхность исследуемых полимеров. Для лучшего проникновения метанола в поры полимерных образцов и получения воспроизводимых результатов заполнение пикнометров с навеской полимера метанолом производили после вакуумирования в специальном приборе при остаточном давлении 10^{-2} – 10^{-3} тор.

Пористую структуру всех образцов определяли с помощью сорбционного метода, для чего использовали установку, описанную в [7] с чувствительностью спи-

ралей 0,5–0,9 $\text{мм}/\text{мг}$. Измерения проводили при $25 \pm 0,1^\circ$ и остаточном давлении 10^{-5} – 10^{-6} тор. В качестве сорбатов применяли CCl_4 и воду. Эти жидкости хорошо смачивают поверхность ПА, что необходимо для осуществления капиллярной конденсации, не вызывают набухания образцов ПА и состоят из молекул небольшого размера. Так, диаметры молекул CCl_4 и H_2O равны соответственно 6 и $2,8 \text{\AA}$, а их молекулярные объемы – $83,3$ и $11,2 \text{\AA}^3$.

Об отсутствии набухания полимеров в указанных жидкостях судили по степени набухания, определенной объемным методом с использованием узких градуированных цилиндров, в которых помещалась навеска полимера, постепенно заливаемая жидкостью [8], а также по методу, предложенному в работе [9]. Степень набухания всех образцов в воде и CCl_4 не превышала 0,01%.

Краевые углы смачивания определяли путем проектирования капли жидкости, нанесенной на поверхность специально спрессованных таблеток или кусочков монолитных, предварительно спрессованных образцов. Для всех образцов наблюдалось полное смачивание $\theta \sim 0^\circ$.

О влиянии давления на плотность упаковки макромолекул судили также по теплотам растворения образцов в хлороформе, которые определяли при 25° с помощью микрокалориметра типа Тиана – Кальве с максимальной чувствительностью $90 \text{ мквт}/\text{мкв}$. Абсолютная ошибка измерения теплоты не превышала $0,05 \text{ дж}$.

Из рис. 1 следует резкое различие в сорбционной способности исходных порошкообразных ПА и образцов, предварительно спрессованных под давлением.

Изотермы сорбции исходных ПА имеют S-образный вид, характерный для сорбентов с так называемыми переходными порами, радиусы которых лежат в пределах 16 – 2000\AA [10]. Изотермы такого вида наблюдались и для других типов ПА [11].

Спрессованные образцы практически не сорбируют или сорбируют очень незначительные количества паров CCl_4 и даже паров воды, молекулы которой меньше молекул CCl_4 . Такой вид изотерм характерен для сорбентов с непористой структурой, когда адсорбция паров происходит только на внешней поверхности [12].

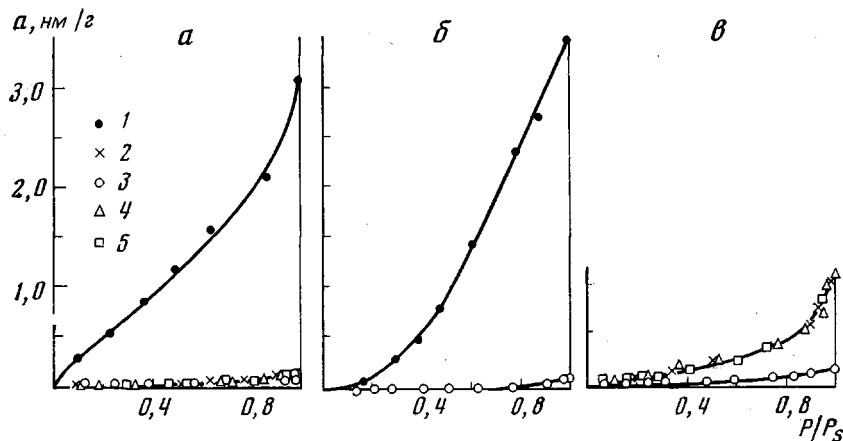


Рис. 1. Изотермы сорбции паров:

a — CCl_4 на полярилатах F-1, б — CCl_4 на полярилатах D-10 и в — H_2O на полярилатах D-10; 1 — порошкообразные полярилаты; спрессованные при $p=10$ (2), 200 (3), 500 (4) и $3125 \text{ кГ}/\text{см}^2$ (5)

Эти данные свидетельствуют о том, что прессование приводит к резкому уменьшению сорбционной способности ПА, что обусловлено уменьшением их пористости. Это отчетливо видно из таблицы, в которой представлены рассчитанные значения суммарного объема пор, их радиусов и удельной поверхности. Расчет проведен на основании изотерм сорбции по общепринятым методам [11, 13–14].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что исходные образцы ПА характеризуются высокими значениями W_s и соответственно низкими значениями плотности ρ_s , что вообще характерно для этого класса полимеров

[11]. ПА Ф-1 обладает при этом и большой величиной удельной поверхности, которая мала для ПА Д-10. Отсутствие корреляции между $s_{\text{уд}}$ и W_0 , наблюдающееся часто и у минеральных сорбентов [15], обусловлено наличием в сорбенте крупных пор, радиусы которых у ПА Д-10 достигают $\sim 1400 \text{ \AA}$.

Величина W_0 характеризует объем только тех пор, в которые могут проникать молекулы CCl_4 и H_2O . Этот объем составляет часть общего объема пустот V_E , который, согласно [1], представляет собой разность между объемом тела при данной температуре V_T и собственным объемом этого же тела V_w , рассчитанным на основании ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, значения которых были взяты из работы [16]

$$V_E = V_T - V_w \quad (1)$$

Из таблицы видно, что общий объем пустот у изученных полимеров достигает 0,56 и даже 0,75 cm^3/g . Как было показано в [9], этот объем складывается из максимального объема пор, который доступен для проникновения каких-либо веществ $W_0^{\text{макс}}$, и объема пустот, который вообще недоступен для проникновения молекул любых веществ $V_{\text{нед}}$

$$V_E = W_0^{\text{макс}} + V_{\text{нед}} \quad (2)$$

В свою очередь, $W_0^{\text{макс}}$ равен сумме объемов пор, занятых молекулами данного сорбата W_0 , и объема пор, в который данный сорбат не проникает $W_{\text{нед}}$

$$W_0^{\text{макс}} = W_0 + W_{\text{нед}} \quad (3)$$

$W_0^{\text{макс}}$ рассчитывали по уравнению [9]

$$W_0^{\text{макс}} = V_T - V_m \quad (4)$$

где V_m — объем тела в монолитном состоянии, который равен $1/\rho_m$ (ρ_m — плотности монолитных ПА, значения которых взяты из работы [16]).

Кроме этого, рассчитывали коэффициенты упаковок полимеров K_n и коэффициенты упаковок монолитных образцов K_m

$$K_n = V_w / V_T = V_w \rho_m \quad (5)$$

$$K_m = V_w / V_m = V_w \rho_m \quad (6)$$

Рассчитанные по уравнениям (1) — (6) величины представлены в таблице. Видно, что у ПА Ф-1 W_0 близок к $W_0^{\text{макс}}$, т. е. молекулы CCl_4 практически занимают все доступные для сорбатов поры. Для ПА Д-10 $W_0^{\text{макс}} > W_0$, т. е. имеются поры, не доступные для молекул CCl_4 , в которые молекулы меньшего размера могут проникать.

В обоих образцах имеется объем пустот, не доступный для проникновения никаких молекул; он составляет 0,24—0,25 cm^3/g , что характерно для всех плотно упакованных монолитных тел [17]. Это отвечает плотности образцов $\rho_n = 1,300$ и 1,244 и коэффициенту упаковки $K_m = 0,679$ и 0,683 соответственно.

Под влиянием приложенного давления величины $V_{\text{нед}}$ и K_m не меняются, и изменение V_E полностью обусловлено изменением $W_0^{\text{макс}}$ и W_0 . При этом основные изменения данных параметров происходят при увеличении давления до 200 kG/cm^2 . При дальнейшем увеличении давления параметры пористости продолжают изменяться, но в меньшей степени. Более чувствительной характеристикой к давлению, как следует из таблицы, являются величины плотностей и коэффициентов упаковки, которые меняются вплоть до очень высоких давлений, достигая при $p = 3125 \text{ kG}/\text{cm}^2$ соответствующих величин монолитного образца (образцы 5 и 10).

Тот же вывод следует из данных по теплотам растворения, которые являются чувствительным параметром по отношению к плотности упаковки полимера [18]. Чем больше плотность упаковки, тем больше энергия меж-

Характеристика объектов исследования

Формула звена полимера	Марка полимера	$\kappa\Gamma/cm^2$	Сорбат	Плотность полимера, g/cm^3		Параметры пористой структуры			V_E	W_0^{\max}	$W_{\text{нед}}$	$V_{\text{нед}}$	K_M	K_P
				ρ_K	ρ_I	$s_{\text{уд}}$, m^2/g	W_0 , cm^3/g	$r_{\text{ср}}$, Å						
	Φ-1	0	CCl ₄	0,920	1,300	167,4	0,31	37	0,56	0,32	0,01	0,24	0,679	0,480
		10	CCl ₄	1,100	1,300	0	0	0	0,38	0,14	0,14	0,24	0,679	0,582
		200	CCl ₄	—	—	0	0	0	—	—	—	—	—	—
		500	CCl ₄	1,250	1,300	0	0	0	0,27	0,03	0,03	0,24	0,679	0,662
		3125	CCl ₄	1,300	1,300	0	0	0	0,24	0	0	0,24	0,679	0,679
	Д-10	0	CCl ₄	0,776	1,244	4,7	0,34	1400	0,75	0,50	0,16	0,25	0,683	0,420
		10	H ₂ O	1,490	1,244	32,4	0	0	0,29	0,04	0,04	0,25	0,683	0,655
		300	H ₂ O	1,492	1,244	0	0	0	0,29	0,04	0,04	0,25	0,683	0,655
		500	H ₂ O	1,492	1,244	34,3	0	0	0,29	0,04	0,04	0,25	0,683	0,655
		3125	H ₂ O	1,240	1,244	2,7	0	0	0,26	0,01	0,01	0,25	0,683	0,680

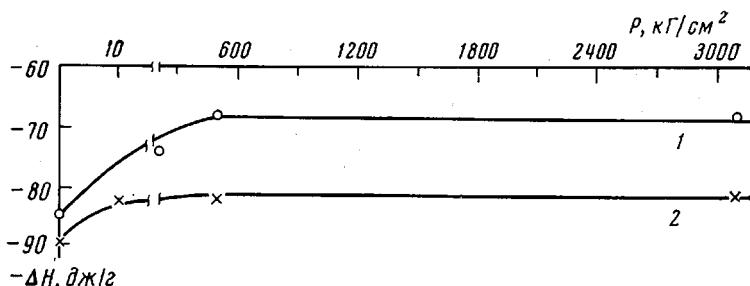


Рис. 2. Зависимость энталпии растворения полиарилатов Ф-1 (1) и Д-10 (2) в хлороформе от давления прессования полимеров

цепного взаимодействия ε_{22} , тем больше положительное (или меньшее отрицательное) значение величины энталпии растворения ΔH [18]. Из рис. 2 следует, что оба ПА растворяются экзотермически, причем по мере увеличения давления прессования тепловой эффект растворения спрессованных образцов становится менее экзотермическим, что свидетельствует об уплотнении образцов. Для ПА Ф-1 это происходит в основном до давления 500 кГ/см², для ПА Д-10 достаточно уже десятков атмосфер.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Havard, J. Macromolec. Sci., C4, 191, 1970.
2. 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.
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B9, 522, 1967.
4. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимиздат, 1932.
5. R. Kunin, E. Meitzner, Industr. and Engng Chem., I, 140, 1962.
6. Т. Г. Плаченов, Б. П. Кейер, И. Н. Черниговский, Заводск. лаб., 36, 117, 1970.
7. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
8. J. N. Bodamer, Industr. and Engng Chem., 45, 2577, 1953.
9. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., A17, 1346, 1975.
10. М. М. Дубинин, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», 1970, стр. 251.
11. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, О. В. Нечаева, А. В. Васильев, Л. М. Быкова, С. М. Булыгина, В. А. Васнеев, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., A14, 2053, 1972.
12. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
13. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
14. E. Bortel, Prümysl. Chem., 1967, № 12, 723.
15. С. Брунauer, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948.
16. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
17. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
18. В. А. Каргин, А. А. Тагер, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952.