

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА И АДСОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА
СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ
СРЕДЕ

*Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А.,
Бакеев Н. Ф.*

Исследованы адсорбционные свойства стеклообразного ПЭТФ, деформированного до различных степеней растяжения в адсорбционно-активной среде (*n*-пропаноле). Обнаружена способность таких материалов адсорбировать значительные количества различных веществ из их растворов, что связано с развитием высокоразвитой поверхности при деформации полимера в адсорбционно-активной среде. Исследование адсорбции ряда веществ с различающимися молекулярными размерами позволило охарактеризовать структурную эволюцию полимера при деформации его в адсорбционно-активной среде. В частности, показано, что при высоких степенях вытяжки происходит резкое уменьшение эффективного диаметра пор в структуре полимера.

Деформация стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах осуществляется путем перехода полимера в ориентированное состояние внутри специфических микротрецчин. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что края таких микротрецчин соединяют тончайшие тяжи ориентированного полимера, разделенные микропустотами [1, 2]. Поскольку диаметр тяжей 100–200 Å и расстояния между ними такого же порядка, очевидно, что для структуры микротрецчин характерна весьма высокоразвитая межфазная поверхность. Структурно-механические исследования полученных таким образом материалов показали, что после деформации в адсорбционно-активных средах полимер приобретает целый ряд свойств, не характерных для стеклообразного состояния. В полимерах, деформированных в адсорбционно-активной среде, наблюдаются большие обратимые деформации неэнтропийной природы [3–5]. Отжиг стеклообразных полимеров, вытянутых в адсорбционно-активной среде, приводит к практически полному восстановлению их исходных размеров при температурах отжига $< T_c$ [6] или (в случае кристаллизующихся аморфных полимеров) к явлению самопроизвольного удлинения в направлении оси вытяжки [7, 8]. Стеклообразный полимер, деформированный в адсорбционно-активной среде, приобретает специфические механические свойства [9, 10]. Все перечисленные выше необычные для стеклообразных полимеров физико-механические свойства удалось непротиворечиво объяснить, предположив, что они обусловлены поверхностными явлениями на высокоразвитых межфазных поверхностях раздела, характерных для структуры микротрецчин. Поскольку это предположение носит принципиальный характер, необходимы были прямые экспериментальные данные для его доказательства.

Хорошо известно, что твердые тела, обладающие высокоразвитой поверхностью, являются пористыми адсорбентами, методы исследования ко-

торых достаточно хорошо разработаны. Можно полагать, что этими методами можно доказать наличие у полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, высокоразвитых поверхностей раздела, а также получить дополнительные данные о структуре пористых адсорбентов.

Данная работа является первой попыткой привлечения адсорбционного метода для исследования структуры и свойств стеклообразного ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде.

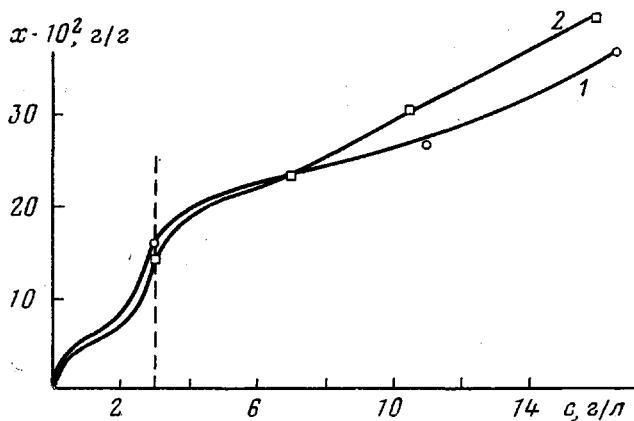


Рис. 1. Изотермы адсорбции иода из его водных растворов на образцах ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активной среде на 200 (1) и 300% (2)

В качестве объекта исследования была выбрана промыщенная пленка аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 500–700 мкм. Изучали адсорбцию иода, органического красителя родамина С ($C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$) с $M=478$, индиготетрасульфоната калия ($C_{48}H_{40}O_4N_4S_4K_4$) с $M=742$ и витамина В₁₂ ($C_{63}H_{90}O_{14}N_4PCo$) с $M=1357$ из воды и *n*-пропанола. Деформированные в *n*-пропаноле образцы извлекали из среды и во влажном состоянии помещали в раствор адсорбата, после чего по изменению оптической плотности раствора оценивали адсорбцию с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М. Время достижения равновесия определяли из данных по изучению кинетики адсорбции. В раствор иода в воде добавляли KI в соотношении KI : I = 20 : 1. Удельную адсорбцию вычисляли по формуле

$$x = \frac{V(c_0 - c)}{1000m},$$

где c_0 и c – исходная и равновесная концентрации раствора, г/л; m – навеска адсорбента, г; V – объем раствора, мл. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. В работе использовали химические реагенты марок х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции иода из его водных растворов с добавками KI на образцах ПЭТФ, предварительно растянутых на 200 и 300% в *n*-пропаноле. Первое, что следует отметить, – это сам факт значительной адсорбции иода. Действительно, полученные образцы ПЭТФ адсорбируют из растворов сравнительно невысокой концентрации (~1,5%) до 40% иода от веса сухого полимера. В то же время исходные, недеформированные образцы ПЭТФ, а также образцы, растянутые на воздухе с образованием шейки не обнаруживают адсорбции, регистрируемой колориметрическим методом.

Полученные данные представляются весьма важными, поскольку впервые показано, что полимеры, деформированные в адсорбционно-активной среде, действительно обладают высокоразвитой межфазной поверхностью и вследствие этого являются эффективными адсорбентами. Кроме того, эти данные показывают, что для изучения структуры таких материалов можно применить адсорбционные методы исследования.

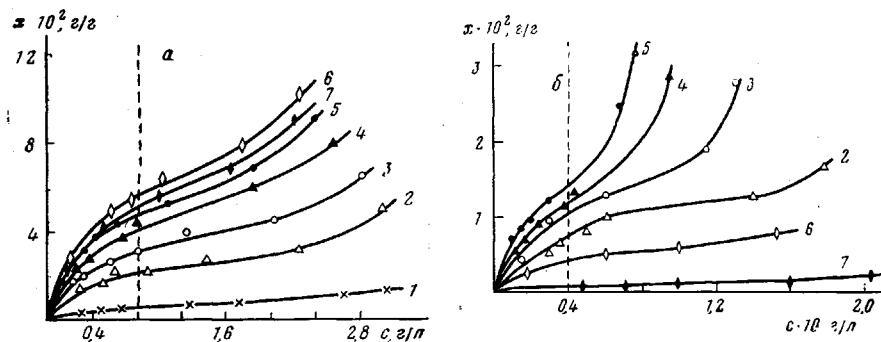


Рис. 2. Изотермы адсорбции иода (а) и родамина С (б) из их водных растворов на ПЭТФ, деформированном в *n*-пропаноле до степени удлинения 20 (1), 50(2), 100 (3), 150 (4), 200 (5), 300 (6) и 400% (7)

Дальнейшие исследования мы проводили в области небольших концентраций адсорбатов (на рис. 1 эта область обозначена штриховой линией), где происходит насыщение первого монослоя. В качестве адсорбатов были выбраны вещества с существенно различающимися молекулярными размерами. Сравнительное исследование в таком ряду может дать полезную информацию о структуре адсорбента. Такой подход неоднократно [11, 12] использовали ранее для оценки микропористости полимерных каркасов, применяемых для получения ионообменников. Молекулярные

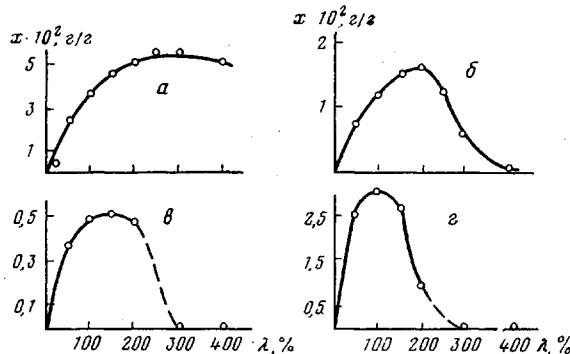


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции x от степени растяжения λ ПЭТФ в *n*-пропаноле из водных растворов иода при равновесной концентрации 0,8 г/л (а), родамина С при равновесной концентрации 0,04 г/л (б), индиготетрасульфоната калия при равновесной концентрации 0,04 г/л (с) и витамина В₁₂ при равновесной концентрации 0,6 г/л (д)

размеры адсорбатов, использованных в данной работе, согласно их оценке на молекулярных моделях, составили 18 (родамин С), 23 (индиготетрасульфонат калия), 28 Å (витамин В₁₂); эффективный диаметр молекулы иода 5,4 Å [13].

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции иода и родамина С из водных сред на образцах ПЭТФ, деформированных в *n*-пропаноле до различных степеней удлинения. Хорошо видно, что эти адсорбаты показывают значительную адсорбцию, величина которой зависит от степени деформации полимера в адсорбционно-активной среде. Полученные данные удобнее анализировать в виде зависимости величины адсорбции при какой-либо фиксированной концентрации адсорбата от степени деформации полимера в адсорбционно-активной среде. Эти концентрации для случая иода и родамина С отмечены пунктирными линиями на рис. 2.

Данные, полученные для четырех адсорбатов, представлены на рис. 3. Хорошо видно, что если адсорбция иода растет при малых степенях

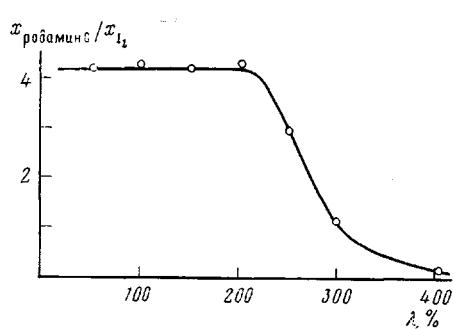


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения величин адсорбции родамина С и иода из их водных растворов при равновесной концентрации 0,05 г/л на образцах ПЭТФ от степени деформирования в *n*-пропаноле

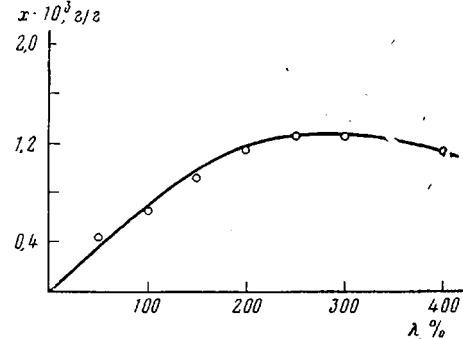


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величины адсорбции иода x из *n*-пропанола на ПЭТФ при равновесной концентрации 0,5 г/л от степени растяжения

удлинения, а потом запределяется, то большие молекулы родамина С в области 200%-ного удлинения обнаруживают резкий спад адсорбции. Для индиготетрасульфоната калия, имеющего еще большие молекулярные размеры, также наблюдается экстремальная зависимость адсорбции от степени вытяжки ПЭТФ в *n*-пропаноле; при этом в области высоких значений удлинения он вовсе не обнаруживает адсорбции. Аналогично ведет себя и наибольший из адсорбатов витамин В₁₂, для которого максимум адсорбции смещается в область 100%-ного удлинения. Эти данные показывают, что описанные ранее [8] структурные перестройки в процессе вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде, можно рассматривать следующим образом. На первых этапах растяжения возникающие микротрецины содержат пустоты больших размеров, легко доступные даже самым большим молекулам витамина В₁₂. Увеличение степени вытяжки приводит к росту микротрецин, что, в свою очередь, увеличивает площадь межфазной поверхности полимера и соответственно адсорбцию. Однако по мере вытяжки начинается коагуляция высокодисперсного материала микротрецин [8], что приводит к контракции структуры и уменьшению эффективного диаметра пор. Начиная со 150%-ного удлинения уменьшается количество пор, доступных молекулам витамина В₁₂, с 200%-ного удлинения — доступных индиготетрасульфонату калия, с 250%-ного удлинения — родамину С и с 300%-ного удлинения — иоду. При высоких степенях вытяжки (300—400%) в полимере вовсе не остается пор, доступных индиготетрасульфонату калия и витамина В₁₂, очень мало пор, доступных родамину С, и весьма много пор, доступных наименьшим молекулам иода. Как видно, метод адсорбции из растворов позволяет довольно подробно исследовать пористую структуру полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде.

Попытаемся количественно сравнить величины адсорбции двух адсорбатов, показывающих значительную адсорбцию во всем интервале степеней растяжения ПЭТФ (иода и родамина С). Зависимость между отношением величин адсорбции иода и родамина С при равновесной концентрации их в растворе 0,05 г/л и степенью растяжения ПЭТФ в *n*-пропаноле представлена на рис. 4. Видно, что до 200%-ного удлинения это отношение остается постоянным и равным 4:1. Очевидно, что в этом интервале степеней растяжения с ростом величины деформации растет величина адсорбции как родамина С, так и иода (рис. 3, а, б). Отношение этих величин остается постоянным, что свидетельствует о доступности развитой поверхности ПЭТФ как молекулам родамина С, так и иода в равной степени. Видимо, в этом интервале значений деформации размеры пор су-

щественно больше молекулярных размеров обоих адсорбатов, а различие в величинах адсорбции обусловлено тем, что ароматические соединения, а также соединения с большими молекулярными размерами, как правило, адсорбируются эффективнее [14]. Этот вывод подтверждается значительной адсорбцией индиготетрасульфоната калия и витамина В₁₂ (рис. 3, в, г), размеры которых значительно больше, чем родамина С. Из рис. 4 видно, что, начиная с 200%-ного удлинения, отношение величин адсорбции резко уменьшается и при степени удлинения 300% становится меньше единицы. Это связано с изменением структуры адсорбента, а именно с тем, что, начиная с 200%-ного удлинения, резко уменьшается количество больших пор, доступных молекулам родамина С, в то время как величина площади межфазной поверхности ПЭТФ, доступной молекулам иода, практически не изменяется (рис. 3, а).

Полученные результаты хорошо согласуются с предложенным ранее на основании структурно-механического исследования [8] механизмом структурных перестроек полимера в процессе его деформации в адсорбционно-активной среде. Действительно, при переходе от рыхлой структуры (при малых степенях деформации), к компактной структуре (при высоких степенях деформации) происходит коллапс структурных элементов (фибрилл) микротрещины, что неизбежно должно приводить к уменьшению радиуса пор.

Кроме того, данные по адсорбции вносят определенную конкретизацию в развитые ранее представления. Во-первых, они позволяют количественно охарактеризовать изменение размеров пор в структуре микротрещин в зависимости от степени растяжения полимера. Действительно, используя приведенные выше данные, можно полагать, что на первых этапах растяжения происходит образование пор существенно большего размера, чем молекулярные размеры наибольшего из использованных адсорбатов (витамина В₁₂), т. е. >28 Å. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами, согласно которым микротрещина построена из фибриллярных элементов диаметром 100–200 Å, разделенных пустотами такого же размера [1, 2]. По мере вытяжки наблюдается неизвестный ранее переход от рыхлой структуры к компактной, в процессе которого, очевидно, фибриллы существенно не меняют своего диаметра, а происходит значительное уменьшение диаметра пор в результате их взаимного сближения и частичной коагуляции.

Во-вторых, оказывается, что структура полимера, получаемого при высоких степенях растяжения (300% и более), хотя и подобна структуре полимера, деформированного на воздухе, как было отмечено в работе [8], однако имеет заметные отличия. ПЭТФ, полученный вытяжкой в *n*-пропаноле, содержит значительное количество очень маленьких пор, как это следует из данных по адсорбции иода. Поскольку при деформации в адсорбционно-активной среде и на воздухе ориентированный путем холодной вытяжки полимер имеет фибриллярную структуру, то можно полагать, что основное различие заключается в менее плотной упаковке фибрилл в первом случае. Это и служит причиной появления высокоразвитой межфазной поверхности.

Хорошо известно, что на величину адсорбции из растворов кроме структуры адсорбента и природы адсорбата сильное влияние оказывает также используемый растворитель. В связи с этим нами были проведены эксперименты по изучению адсорбции иода и родамина С из их растворов в *n*-пропаноле. Оказалось, что зависимость величины адсорбции иода из *n*-пропанола от степени растяжения (рис. 5) имеет вид, аналогичный зависимости величины адсорбции иода из воды, что, как было отмечено выше, обусловлено характером изменения структуры ПЭТФ в процессе его вытяжки в адсорбционно-активной среде. Изотермы адсорбции родамина С из *n*-пропанола на ПЭТФ построить не удалось из-за большого разброса экспериментальных данных. Этот разброс был обусловлен очень

малыми значениями адсорбции, в связи с чем изменения оптической плотности растворов оказывались соизмеримыми с ошибкой использованного метода. Из рис. 5 видно, что абсолютная величина адсорбции иода из *n*-пропанола оказывается гораздо меньшей по сравнению с адсорбцией из водных растворов. Это можно объяснить правилом уравнивания полярностей Ребиндера [15]: процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. Действительно, если дисперсная фаза и дисперсионная среда, состоящая в основном из молекул растворителя, резко отличаются по

своей полярности, то взаимодействие между ними будет незначительным, что создает благоприятные возможности для адсорбции растворенного вещества. Из полученных данных также следует, что *n*-пропанол, при деформации в среде которого наблюдается образование микротрещин, действительно является сильной адсорбционно-активной средой. Адсорбция из раствора — конкурентный процесс взаимодействия двух адсорбатов с полимером. Резкое падение величины адсорбции иода и родамина С в *n*-пропаноле по сравнению с водой свидетельствует о сильном взаимодействии самого *n*-пропанола с ПЭТФ.

Рис. 6. Зависимость относительной величины десорбции D иода (1) и родамина С (2) из образцов ПЭТФ от степени растяжения. Равновесная концентрация иода 0,8 и родамина С 0,04 г/л

Так как адсорбция иода и родамина С из воды больше, чем из *n*-пропанола, можно ожидать, что, поместив образец ПЭТФ, достигший адсорбционного равновесия, из воды в чистый *n*-пропанол, мы сможем наблюдать процесс десорбции в том случае, если адсорбированное вещество не проявило химически с поверхностью адсорбента. В результате таких экспериментов обнаружено, что как иод, так и родамин С показывают значительную десорбцию при замене воды на *n*-пропанол. Это свидетельствует о физическом характере адсорбции. Полученные данные удобнее анализировать в виде зависимости содержания десорбированного вещества в *n*-пропаноле относительно общего количества адсорбированного вещества из воды от степени растяжения ПЭТФ в адсорбционно-активной среде (рис. 6). Как видно из рисунка, в области относительно малых значений деформации адсорбент теряет 85–95% адсорбата. Однако как для родамина С, так и для иода величина десорбции резко падает при увеличении степени растяжения. Для родамина С этот переход наблюдается при 150–200%, а для иода — в области 300–400%. Этот результат можно объяснить тем, что уход молекул адсорбата из относительно широких пор облегчен, а из узких затруднен в связи с проявлением перекрывания дисперсионных сил стенок пор [14]. Изменение структуры полимера по мере его растяжения в адсорбционно-активной среде происходит таким образом, что образующиеся поры постепенно уменьшают свои размеры вследствие коагуляции высокодисперсного материала микротрещин. Когда размер пор становится соизмеримым с размерами молекул адсорбата, мы наблюдаем резкое уменьшение десорбции. Естественно, что из-за различия в размерах молекул иода и родамина С этот переход будет наблюдаться для них при различных степенях растяжения (раньше для больших молекул родамина С и позже для малых молекул иода).

Интересные данные были получены при изучении кинетики адсорбции иода и родамина С. На рис. 7 представлены кинетические кривые адсорбции иода и родамина С из их водных растворов образцами ПЭТФ, дефор-

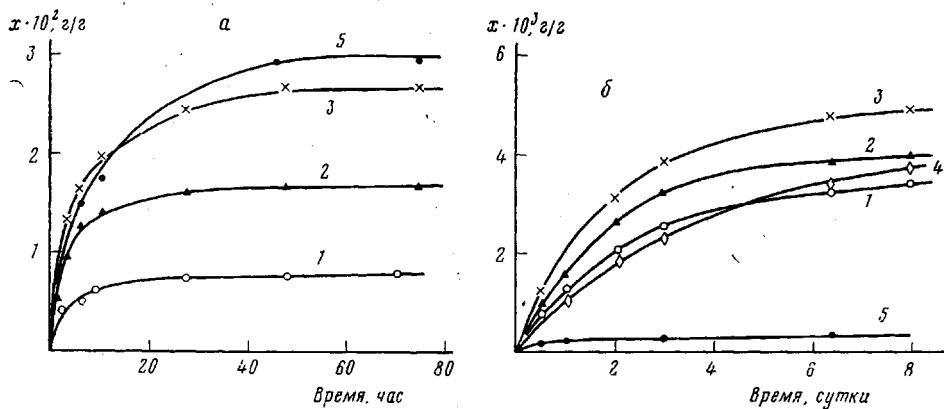


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции иода (а) и родамина С (б) на образцах ПЭТФ, деформированных в адсорбционно-активной среде на 50 (1), 100 (2), 150 (3), 250 (4) и 300% (5). Начальная концентрация раствора иода 0,34 и родамина С 0,02 г/л

мированными до различных степеней удлинения. Первое, что следует отметить,— это резкая замедленность адсорбции молекул родамина С по сравнению с иодом. Другой важной особенностью полученных данных является существенная замедленность процесса адсорбции на образцах ПЭТФ, деформированных до значительных удлинений, как при адсорбции иода, так и родамина С. Так, в случае адсорбции иода (рис. 7, а) на образце ПЭТФ, деформированном на 50%, равновесие достигается через 15–20 час., а при степени растяжения 300% через 60–70 час. Аналогичное явление наблюдается и в случае адсорбции родамина С (рис. 7, б). Эти данные еще раз подтверждают сделанный ранее вывод [8] об изменении структуры полимера при его растяжении в адсорбционно-активной среде. Действительно, процесс проникновения молекул адсорбатов в поры замедлен при высоких степенях растяжения, т. е. именно там, где, как мы полагаем, поры становятся узкими вследствие коллапса структуры. Различие в скоростях адсорбции иода и родамина С еще раз свидетельствует о том, что важное значение имеет не абсолютный размер пор, а соотношение размеров пор и молекулярных размеров адсорбата, а также скорость диффузии молекул адсорбата в растворе.

Таким образом, впервые на основании прямых адсорбционных исследований доказано наличие высокоразвитых межфазных поверхностей у стеклообразного полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами структурно-механических исследований и существенно уточняют особенности структурной эволюции микротрещин в процессе растяжения полимера в адсорбционно-активной среде, а также позволяют рассматривать адсорбцию низкомолекулярных веществ, обнаруженную в данной работе, как неизвестное ранее свойство полимеров, подвергнутых холодной вытяжке в адсорбционно-активной среде.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 IX 1979

Литература

1. R. P. Kambour, A. S. Holik, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1393, 1969.
2. D. G. Le Grand, R. P. Kambour, W. R. Haaf, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1565, 1972.
3. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1970, 1975.
4. Т. Е. Гроховская, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Вестник МГУ, 17, 374, 1976.
5. А. Г. Алекскеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2121, 1976.
6. Т. Е. Гроховская, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A19, 2142, 1977.

7. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 201, 1976.
 8. А. Л. Волынский, А. Г. Алекскеров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2114, 1976.
 9. R. P. Kambour, R. W. Kopp, J. Polymer Sci., 7, A-2, 183, 1969.
 10. А. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 2461, 1975.
 11. K. Gartner, R. Griebsbach, E. Antoh, Kolloid-Z., 175, 123, 1961.
 12. Г. С. Либинсон, Е. М. Савицкая, Ж. физ. химии, 37, 2706, 1963.
 13. Д. С. Стасиневич, Краткая химическая энциклопедия, т. 2, «Советская энциклопедия», 1963, стр. 285.
 14. С. Грэг, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
 15. С. С. Водоцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», 1976.
-

THE STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF GLASS-LIKE
POLYETHYLENETEREPHTHALATE DEFORMED
IN AN ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM

Volynskii A. L., Loginov V. S., Plate N. A. Bakayev N. F.

S u m m a r y

The adsorption properties of glass-like PETP deformed up to various elongation ratios in an absorption-active medium (*n*-propanol) have been studied. It was revealed that the ability of such materials to absorb the considerable amounts of various substances out of their solutions, is related with the increase of their high-developed surface under polymer deformation in an adsorption-active medium. The sharp decrease of an effective pore diameter in the structure of the polymer at high elongation ratios, was particularly shown.
