

УДК 541.64:539.3

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА,
ПОЛИКАПРОАМИДА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА,
ДЕФОРМИРОВАННЫХ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ
СРЕДАХ**

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

Исследована адсорбция из растворов органических красителей на образцах ПВХ, поликацетамиды и ПВС, предварительно деформированных в жидких адсорбционно-активных средах до различных степеней удлинения. Обнаружено, что все полимеры, деформированные в адсорбционно-активной среде, способны адсорбировать из растворов значительные количества органических красителей. Показано, что изменения степень растяжения полимера в адсорбционно-активной среде, можно изменять структуру (эффективный диаметр пор, площадь межфазной поверхности) и адсорбционные свойства получаемых адсорбентов. Полагают, что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных средах является универсальным способом получения нового класса пористых полимерных адсорбентов.

В предыдущих работах было показано, что стеклообразный ПЭТФ, подвергнутый холодной вытяжке в адсорбционно-активной среде, обнаруживает способность адсорбировать различные вещества из жидкой фазы [1]. Это обусловлено тем, что в процессе холодной вытяжки в адсорбционно-активной среде происходит переход полимера в высокодисперсное ориентированное состояние. Это состояние возникает благодаря развитию в полимере специфических микротрецин, обладающих высокодисперсной пористой структурой, основными элементами которой являются фибрillы — агрегаты ориентированных макромолекул толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$, соединяющие края микротрецин и разобщенные в пространстве. Морфологические особенности, а также структура и свойства полимеров, перешедших в это состояние, были подробно рассмотрены ранее [2—4].

Явление микрорастягивания носит самый общий характер, поэтому следует ожидать, что и способность к адсорбции полимеров, содержащих микротрецины, должна быть их фундаментальным свойством. В данной работе проведено исследование адсорбционных свойств ПВХ, поликацетамиды (ПКА) и ПВС, подвергнутых холодной вытяжке в адсорбционно-активных средах.

В качестве объектов исследования использовали: ПКА в виде неориентированного промышленного волокна толщиной 0,65 мм, полученного экструзией из расплава ($M=2,5 \cdot 10^4$); ПВС, содержащий 16% ацетатных групп в виде пленок толщиной 0,3 мм, полученных испарением его водных растворов. Полимер содержал 3,5 вес.% пластификатора (глицерина), который существенно увеличивает его разрывные удлинения при комнатной температуре. На основе ПВХ были изготовлены два материала: непластифицированный ПВХ с незначительным содержанием добавок, которые обычно вводят в пленки ПВХ, и материал (МПВХ), полученный в идентичных условиях, однако содержащий 15 вес.% каучукового наполнителя на основе тройного сополимера стирол — бутадиен — метилметакрилат (толщина пленок 0,5 мм).

Образцы полимеров растягивали в ручных подвижных зажимах до необходимой степени удлинения в адсорбционно-активной среде (ПКА — в метилэтилкетоне,

ПВС – в *н*-пропаноле, ПВХ и МПВХ в метаноле), освобождали и переносили в водные растворы родамина С и индиготетрасульфоната калия (в случае ПВХ и МПВХ) и в растворы красителей Судан II и Судан IV в гептане (в случае ПКА и ПВС). Величину удельной адсорбции (г/г) находили по формуле

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

где c_0 и c – исходная и равновесная концентрация адсорбата в г/л, V – объем раствора в мл, m – масса адсорбента. Концентрацию растворов определяли колориметрически с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М.

Нами было проведено сравнительное исследование адсорбционных свойств ПВХ и МПВХ, растянутых в адсорбционно-активных средах до различных степеней удлинения. Это было обусловлено тем, что введение каучукового наполнителя в ПВХ приводит к резкому изменению характера его микрорастяжения при вытяжке в адсорбционно-активной среде [5]. Основное отличие состоит в том, что в МПВХ инициируется значительно большее число микротрещин, а в процессе дальнейшей деформации происходит их ветвление и искривление, чего не наблюдается в чистом ПВХ. На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при адсорбции родамина С (а) и индиготетрасульфоната калия (б) из их водных растворов на ПВХ (кривые 1) и МПВХ (кривые 2). Первое, что следует отметить, это, так же как и в случае ПЭТФ [1], сам факт значительной адсорбции, подтверждающий наличие в таких материалах высокоразвитых межфазных поверхностей раздела. Абсолютные значения адсорбции для наименьшего из адсорбатов родамина С существенно превышают соответствующие значения адсорбции, полученные для ПЭТФ, что, очевидно, связано с изменением химической природы поверхности адсорбата.

Известно, что в процессах физической адсорбции при прочих равных условиях большое значение приобретает действие индукционных молекулярных сил диполя в поверхностном слое адсорбента. Хотя такого рода индукционное взаимодействие невелико (не более нескольких ккал/моль), оно может иметь большое значение для физической адсорбции, поскольку ее теплота обычно составляет 2–8 ккал/моль [6]. Возможно, что по этой причине адсорбция родамина С из воды оказывается существенно выше на ПВХ, чем на ПЭТФ, поскольку поляризумость связи С–Cl примерно в 2 раза выше, чем карбонила или связи С–С в бензольной группировке ПЭТФ [7].

Обращает на себя внимание также тот факт, что зависимость величины адсорбции от степени вытяжки для родамина С аналогична по форме соответствующей зависимости для адсорбции иода на ПЭТФ, рассмотренной в работе [1]. Как видно из рис. 1, величина адсорбции сначала возрастает, а затем запределяется, несколько снижаясь при высоких значениях деформации.

Аналогично системе иод — ПЭТФ, рассмотренной в работе [1], запределяние величины адсорбции наступает в области перехода полимера от рыхлой структуры к компактной, который наблюдается у ПВХ в интервале удлинений 100–150%. Из представленных данных следует, что в отличие от ПЭТФ поры в структуре ПВХ, деформированного в адсорбционно-активной среде, имеют значительно большие размеры. Действительно, если в случае ПЭТФ молекулы родамина С испытывали значительные стерические затруднения при проникновении в пористую структуру полимера, перешедшего в компактную форму [1], то количество сорбируемого в компактную структуру ПВХ родамина С практически такое же, как и в случае рыхлой структуры. Это означает, что переход в более компактную структуру ПВХ, сопровождающийся уменьшением диаметра пор, происходит таким образом, что размер этих пор существенно превышает размер молекул родамина С. В случае адсорбции индиготетрасульфоната калия абсо-

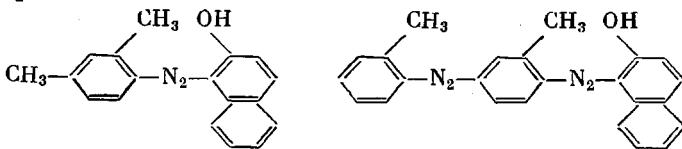
лютные значения адсорбции оказываются практически одинаковыми для ПВХ и ПЭТФ, что может быть обусловлено как различием размеров пор, так и, возможно, спецификой взаимодействия полимер — адсорбат. Для нас гораздо важнее отметить характер этой зависимости. Хорошо видно, что в этом случае на кривой хотя и наблюдается максимум, но, во-первых, он выражен гораздо менее отчетливо, чем у ПЭТФ [1], а во-вторых, даже при высоких значениях деформации (там, где в случае ПЭТФ практически полностью отсутствовала адсорбция) количество сорбированного индиготетрасульфоната калия является весьма значительным и сравнимым по величине с его количеством, сорбируемым при невысоких значениях деформации. Другими словами, структура полимера содержит большое число пор, доступных молекулам индиготетрасульфоната калия, имеющим эффективный диаметр ~ 23 Å. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в случае ПВХ компактная структура, образующаяся при высоких значениях деформации полимера в адсорбционно-активной среде, оказывается менее плотноупакованной и содержит значительное число пор, доступных молекулам родамина С и индиготетрасульфоната калия. Об этом же свидетельствуют данные по изучению десорбции родамина С¹. Десорбция этого красителя с образцов ПВХ и МПВХ не испытывает значительных изменений в широких интервалах деформаций (в отличие от случая ПЭТФ [1]). Это означает, что размер пор в образцах ПВХ существенно превышает размеры молекул родамина С во всем исследованном интервале его предварительной деформации в адсорбционно-активной среде. Следовательно, хотя в общем адсорбционные свойства ПВХ, деформированного в адсорбционно-активной среде, аналогичны соответствующим свойствам ПЭТФ и коррелируют с другими свойствами таких материалов, природа полимера вносит в эти свойства важные особенности.

Другим интересным следствием рассмотренных данных является вывод о том, что характер микрорастрескивания не оказывается существенным образом на адсорбционных свойствах полимера. Действительно, для ПВХ и МПВХ характер зависимости количества адсорбированного вещества от степени вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде полностью аналогичен, и полученные значения адсорбции близки по абсолютной величине. Некоторое уменьшение адсорбции у МПВХ можно отнести за счет изменения химической природы поверхности полимера. Действительно, следует напомнить, что МПВХ содержит 15 вес.% каучукового наполнителя, что не может не отразиться на структуре его поверхности, а следовательно, и на его адсорбционных свойствах. Из полученных данных следует, что основной вклад в адсорбцию вносит высокоразвитая поверхность фибрillлярных элементов микротрещин, в то время как роль стенок на этом фоне оказывается второстепенной. Этот вывод следует из того факта, что на первых этапах деформации полимера в МПВХ возникает значительно большее число микротрещин [5]. В то же время величины адсорбции оказываются примерно равными, хотя поверхность стенок микротрещин в МПВХ во много раз больше, чем в ПВХ при одинаковых степенях вытяжки.

Анализ экспериментальных и литературных данных свидетельствует о том, что структурные перестройки полимеров в процессе их деформации в адсорбционно-активных средах, а также определяемые структурой адсорбционные свойства таких материалов носят общий характер. С другой стороны, несмотря на известное сходство процессов микрорастрескивания в аморфных и кристаллических полимерах, сравнительные исследования в этой области отсутствуют. В связи с этим нами были исследованы адсорбционные свойства гидрофильного (водорастворимого) полимера ПВС и гидрофильного кристаллического полимера ПКА.

¹ Эксперименты по десорбции проводили по методике, описанной ранее [1].

В отличие от рассмотренных выше ПЭТФ и ПВХ адсорбцию проводили из неполярной фазы — *n*-гептана. В качестве адсорбатов использовали углеводородорастворимые органические красители Судан II и Судан IV следующего строения:



Хорошо видно, что использованные красители имеют сходное химическое строение и различаются в основном по размерам. На рис. 2 представлены адсорбционные данные для случая ПКА (а) и ПВС (б). Исследованные системы сохраняют все характеристические особенности, обнару-

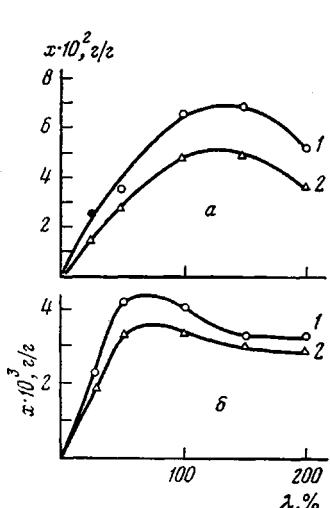


Рис. 1

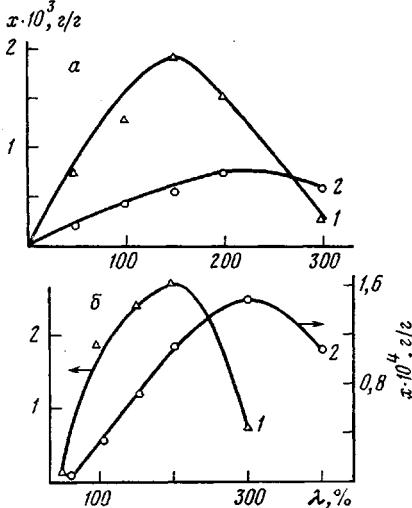


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины адсорбции x из водных растворов родамина С (а) и индиготетрасульфоната калия (б) при равновесной концентрации 0,05 г/л от степени растяжения λ ПВХ (1) и МПВХ (2) в метаноле

Рис. 2. Зависимость адсорбции Судана IV (1) и Судана II (2) на образцах ПКА при их равновесной концентрации 0,04 г/л (а) и ПВС при равновесной концентрации Судана IV 0,1 г/л и Судана II 0,18 г/л (б) от степени вытяжки полимеров в адсорбционно-активной среде

женные ранее для ПЭТФ [1] и ПВХ. Действительно, для обоих полимеров в области малых удлинений (т. е. там, где поры велики и доступны в равной степени молекулам обоих адсорбатов) Судан IV адсорбируется лучше, чем Судан II. Это соответствует известному положению о том, что энергия адсорбции растет с ростом молекулярного веса адсорбата [8]. Согласно нашим данным, переход от рыхлой структуры к компактной при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде происходит для ПКА в интервале удлинений от 100 до 200%, а для ПВС — от 200 до 300%. Примерно в этих же интервалах удлинений наблюдается максимум на зависимости величины адсорбции от степени вытяжки для обоих полимеров и обоих адсорбатов. Однако, как и следовало ожидать, точные значения удлинений, при которых начинается уменьшение адсорбции, не совпадают для Судана II и Судана IV в обоих случаях. Как видно из рис. 2, падение адсорбции наблюдается сначала для Судана IV, а затем для Судана II, причем для ПКА и для ПВС имеется такая степень удлинения, начиная с которой величина адсорбции для Судана II становится больше, чем для Судана IV. Такое обращение величин адсорбции мы уже наблюдали при сравнитель-

ном изучении адсорбции родамина С и иода на ПЭТФ [1]. Эти данные легко интерпретируются при использовании развитых ранее представлений о механизме структурных перестроек полимера в процессе его холодной вытяжки в адсорбционно-активной среде [1, 4]. Согласно этим представлениям, при вытяжке полимера в адсорбционно-активной среде в нем происходит рост микротрешин, обладающих высокодисперсной структурой, в связи с чем увеличивается межфазная поверхность полимера и, следовательно, адсорбция. На первых этапах растяжения размеры пор достаточно велики, в связи с чем внутренние межфазные поверхности полимера в равной степени доступны молекулам обоих адсорбатов. При последующем растяжении начинается описанный ранее [4] переход от рыхлой структуры к более компактной, сопровождающийся уменьшением размера пор. При удлинении 150% для ПКА и 200% для ПВС, как следует из рассмотренных данных, часть пор в полимерах становится недоступной для молекул Судана IV, и величины его адсорбции уменьшаются (рис. 2). В то же время более мелкие молекулы Судана II способны эффективно проникать в такие поры, в связи с чем величина его адсорбции продолжает расти с увеличением степени вытяжки. Дальнейшее уменьшение размеров пор в процессе деформации приводит в конце концов к уменьшению адсорбции Судана II. В связи с вышеизложенным становится понятным существование интервала степеней растяжения, обусловленного стерическими ограничениями, в котором величина адсорбции малых молекул будет больше чем крупных.

В заключение отметим, что для ПКА и ПВС полностью сохраняются все особенности, связанные с десорбцией красителей (уменьшение содержания адсорбированного красителя в области перехода от рыхлой структуры к компактной, более подробно описанное в работе [1]). Наблюдаются также и кинетические особенности адсорбции (замедление скорости адсорбции при переходе от малых молекул адсорбатов к большим при фиксированной структуре адсорбента и замедление скорости адсорбции для каждого из адсорбатов при увеличении степени вытяжки полимера), аналогичные описанным ранее [1].

Полученные результаты позволяют заключить, что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активной среде может рассматриваться как универсальный способ получения пористых полимерных адсорбентов [9]. Структуру получаемых адсорбентов легко регулировать, что позволяет достигать молекулярно-ситового эффекта при адсорбции молекул различных размеров. Важным достоинством адсорбентов являются их высокие механические показатели, так как такого рода материалы сохраняют в основном механические характеристики, характерные для стеклообразных или кристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Структура и адсорбционные свойства стеклообразного полизтилентерефталата, деформированного в адсорбционно-активной среде.– Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
2. Kambour R. P. A review of crazing and fracture in thermoplastics.– Macromolec. Revs., 1973, v. 7, p. 1.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О природе больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах.– Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
4. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Особенности механического поведения стеклообразного полизтилентерефталата, деформированного в жидких адсорбционно-активных средах.– Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
5. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Влияние адсорбционно-активных сред и каучукового наполнителя на механическое поведение стеклообразного поливинилхлорида.– Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 845.
6. Вуюцкий С. С. Курс колloidной химии. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1976, с. 87.

7. Волькенштейн М. В. Физический энциклопедический словарь. т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1965, с. 104.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
9. А.с. 611436, 1978 (СССР). Способ получения пористого материала / Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Платэ Н. А.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.XII.1979

ADSORPTION PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE,
POLYCAPROAMIDE AND POLYVINYL ALCOHOL STRAINED
IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

*Volynskii A. L., Loginov V. S., Platé N. A.,
Bakeev N. F.*

Summary

The adsorption from the solutions of organic dyes on PVC, polycaproamide and PVA samples preliminary strained in adsorption-active liquid media up to various elongation degrees has been studied. An adsorption of significant amounts of organic dyes by all the polymers strained in adsorption-active medium is found. The possibility of changing of the structure (effective diameter of pores, interphase surface area) and of adsorption properties of products by changing of the stretching degree of a polymer in adsorption-active medium is shown. It is concluded that the cold drawing of polymers in adsorption-active media is a general method for obtaining a new class of porous polymer adsorbents.
