

УДК 541(64+183):539.3

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЖИДКИХ СРЕДАХ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В.
Бакеев Н. Ф.*

Исследованы закономерности сорбции низкомолекулярных веществ изотактическим полипропиленом, ориентированным в четыреххлористом углероде. Установлено, что ориентация образцов указанного полимера в жидкой среде приводит к возрастанию сорбционной емкости в 2–2,5 раза и коэффициента диффузии на 1–2,5 порядка по сравнению с исходным изотропным полимером. Показано, что наблюдаемое возрастание сорбционной емкости и коэффициента диффузии обусловлено возникновением в образцах изотактического полипропиленена при их ориентации в жидкой среде системы взаимопроникающих микропустот. Предложена схема структурных перестроек кристаллического полимера при его ориентации в жидкой среде.

В настоящее время интенсивно изучаются процессы деформирования полимеров в жидкых средах [1–5]. Установлено, что физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров, ориентированных в жидких средах, существенно отличаются от соответствующих характеристик стеклообразных полимеров, ориентированных на воздухе [6, 7]. Эти отличия обусловлены образованием при таком деформировании специфических микротрещин. В то же время структурные превращения кристаллических полимеров при их деформировании в жидких средах выше температуры стеклования полимеров практически не исследованы. В этом отношении представляет несомненный интерес изучение физико-механических свойств кристаллических полимеров, ориентированных в указанных условиях. В данной работе исследованы закономерности сорбции низкомолекулярных веществ кристаллическими полимерами (на примере изотактического ПП), ориентированными в жидких средах.

В работе использовали пленки изотактического ПП толщиной 100–200 мкм, которые получали формированием из расплава (температура расплава 220°, температура кристаллизации 0°), с последующим отжигом при 150° в течение 3 ч. Деформирование пленок изотактического ПП до различных степеней удлинения проводили в контакте с четыреххлористым углеродом при 70°. Перед деформированием образцы выдерживали в жидкой среде до достижения равновесной величины набухания. Ранее было показано, что пленки изотактического ПП, ориентированные в жидкой среде, способны в значительной степени восстанавливать свои исходные размеры после снятия нагрузки, если они находятся в контакте с жидкой средой [8]. Для того чтобы зафиксировать ориентированное состояние пленок после их деформирования в жидкой среде, образцы для сорбционных измерений готовили следующим образом: ориентированный в четыреххлористом углероде при 70° до определенной степени удлинения образец изотактического ПП промывали ацетоном и затем в изометрических условиях высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. После извлечения из зажимов приготовленный таким образом ориентированный образец не испытывает заметной усадки при комнатной температуре. Рентгенограммы в малых углах изотропных и ориентированных в жидкой среде образцов изотактического ПП получали с использованием точечной коллимации (диаметр отверстия 200 мкм) на установке, описанной в работе [9] (расстояние образец – пленка 300 мм, СиК_α-излучение ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$)). Измерение сорбции проводили на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью (чувствительность 3,66 мг/мм).

Для определения коэффициента диффузии использовали интервальную методику измерения. Экспериментальные данные по кинетике сорбции представляли в виде зависимости m_t / m_∞ от $t^{1/2}$, где m_t — количество низкомолекулярного вещества, сорбированное образцом толщиной l за время t , m_∞ — предельное значение m_t , соответствующее сорбционному равновесию при данных условиях (P/P_s и T). Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению $D=0,04939 / \tau / l^2$ [10], где τ — полуperiод сорбции, время за которое $m_t / m_\infty = 0,5$. В качестве сорбатов использовали четыреххлористый углерод и ацетон. Четыреххлористый углерод вызывает значительное набухание изотактического ПП при комнатной температуре. Ацетон — вещество, в котором ПП набухает незначительно. Величины сорбции ПП четыреххлористого углерода и ацетона составляют 20 и ~1 вес.% соответственно. Структурные характеристики образцов изотактического ПП, ориентированных в жидкой среде, определяли исходя из изотерм сорбции по методу, описанному в работе [11].

$$\text{Удельную поверхность пленки полимера рассчитывали по формуле } S_{\text{уд}} = \frac{1}{\sigma} \int_{a_h}^{a_s} A_a da$$

где σ — поверхностное натяжение ацетона, a_s — количество адсорбированного ацетона при $P/P_s=1$, a_h — количество адсорбированного ацетона в начале капиллярной конденсации, A_a — дифференциальная работа адсорбции, которую рассчитывали по формуле $A_a = RT \ln P_s / P$. Суммарный объем пор образцов изотактического ПП определяли по формуле $V = a_s V_m$, где a_s — количество сорбированного ацетона при $P/P_s=1$, V_m — мольный объем ацетона. Средний радиус пор рассчитывали по формуле

$$\bar{r}_{\text{cp}} = \frac{2W_0}{S_{\text{уд}}}$$

Изотермы сорбции паров четыреххлористого углерода исходным образом изотактического ПП и образцом, ориентированным в жидкой среде на 250%, представлены на рис. 1. Как видно из представленных данных, образец полимера, ориентированный в жидкой среде, при всех значениях P/P_s сорбирует в 2–2,5 раза больше низкомолекулярного компонента, по сравнению с исходным полимером. На рис. 2 в полулогарифмических координатах представлена зависимость коэффициента диффузии паров четыреххлористого углерода в образцы изотактического ПП, ориентированные в жидкой среде на 250 и 600%, от P/P_s . Величина коэффициента диффузии паров CCl_4 в образец, ориентированный в жидкой среде на 250%, изменяется в интервале от $10^{-5,5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $P/P_s=0,2$ до $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при $P/P_s=1$. Для сравнения отметим, что коэффициент диффузии паров CCl_4 в исходный полимер составляет $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при $P/P_s=0,58$ и $1,65 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при $P/P_s=0,84$. Представленные данные свидетельствуют о том, что вытяжка полимера в жидкой среде приводит к увеличению коэффициента диффузии на 1–2,5 порядка по сравнению с исходным изотактическим ПП. Следует также отметить, что наблюдаемое уменьшение $\lg D$ при увеличении P/P_s в случае изотактического ПП, ориентированного в жидкой среде, не характерно для изотропных или ориентированных на воздухе кристаллических полимеров. Из литературных данных известно, что коэффициент диффузии в случае изотропных или ориентированных на воздухе кристаллических полимеров возрастает по мере повышения концентрации низкомолекулярного компонента [12, 13]. Кроме того, известно, что вытяжка кристаллических полимеров на воздухе приводит к уменьшению их сорбционной емкости и коэффициента диффузии по сравнению с изотропным полимером [13, 14]. Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что сорбционные свойства образцов изотактического ПП, ориентированных в жидкой среде, существенно отличаются от соответствующих свойств изотропных или ориентированных на воздухе кристаллических полимеров. По-видимому, наблюдаемое возрастание сорбционной емкости и коэффициента диффузии обусловлено возникновением в образцах изотактического ПП при их ориентации в жидкой среде системы взаимопроникающих микропустот.

Вывод об образовании микропустот при вытяжке изотактического ПП в жидкой среде подтверждается также видом изотерм сорбции ПП ацето-

на, вещества, практически не вызывающего набухания изотропного полимера (рис. 3). Величина сорбции ацетона исходным полимером не превышает 1 об.% при $P/P_s = 1$. В то же время величина сорбции ацетона при $P/P_s = 1$ образцом изотактического ПП, ориентированным в жидкой среде на 250%, составляет 34 об.%. Наблюдаемое возрастание величины сорбции обусловлено капиллярной конденсацией паров ацетона в микропустотах, образующихся при вытяжке изотактического ПП в жидкой среде. Характерным для таких сорбентов является S-образный вид изотерм сорбции с отчетливо выраженной ветвью капиллярной конденсации и с сорбционным гистерезисом. Вид изотерм сорбции и десорбции для системы изотактический ПП – ацетон позволяет отнести полученные материалы к сорбентам с переходными порами размером 50–1000 Å (соглас-

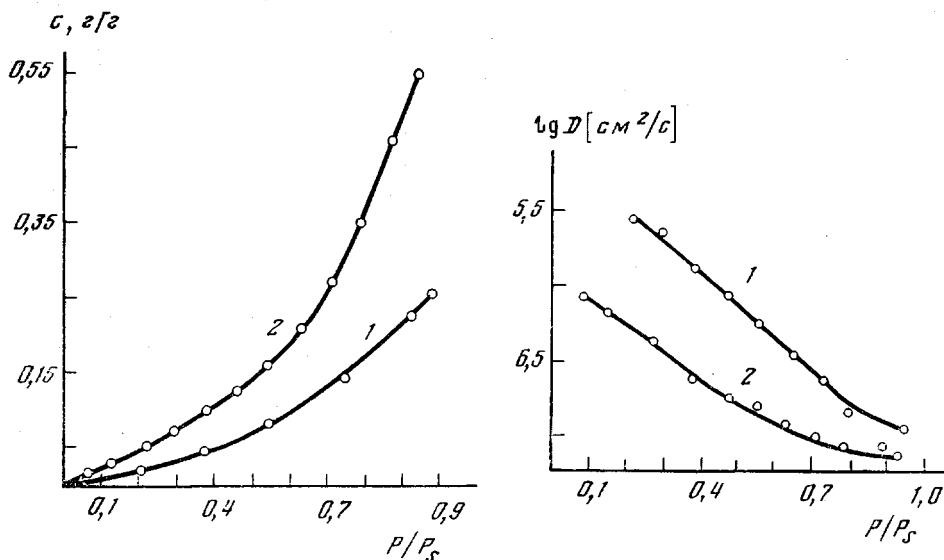


Рис. 1. Изотермы сорбции паров четыреххлористого углерода исходным образцом изотактического ПП (1) и образцом, ориентированным в жидкой среде на 250% (2)

Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии паров четыреххлористого углерода в образцы изотактического ПП, ориентированные в жидкой среде на 250 (1) и на 600% (2) от P/P_s

но классификации Дубинина, [15]). Исходя из изотерм сорбции ацетона методом, описанным в работе [11], были определены объем микропустот, удельная поверхность, средний радиус микропустот образцов изотактического ПП, ориентированных в жидкой среде. Рассчитанная этим методом величина удельной поверхности образца полимера, ориентированного в жидкой среде на 250%, составляет 81 м²/г, суммарный объем пор – 0,34 см³/г, средний радиус пор – 82 Å.

Рассмотрим изменение структурных характеристик изотактического ПП в зависимости от степени вытяжки полимера в жидкой среде. На рис. 4 представлена зависимость суммарного объема пор, удельной поверхности, среднего радиуса пор от степени вытяжки образцов в четыреххлористом углероде. Из представленных данных видно, что по мере увеличения степени вытяжки вплоть до 250% наблюдается увеличение суммарного объема пор, удельной поверхности и среднего радиуса пор. При степенях вытяжки в жидкой среде > 250% суммарный объем пор и средний радиус пор уменьшаются, в то же время величина удельной поверхности образца практически не изменяется. Представляло интерес сопоставить отмеченные выше закономерности сорбции низкомолекулярных веществ образцами изотактического ПП, ориентированными в жидкой среде, с результатами исследования этих же образцов методом малоуглового рентгеновского

рассеяния. Малоугловые рентгенограммы образцов, ориентированных в жидкой среде, представленные на рис. 5, характеризуются интенсивным диффузным рассеянием, что свидетельствует о наличии большого числа микропустот в таких материалах (интенсивность этого диффузного рассеяния значительно превышает интенсивность кольцевого рефлекса, ха-

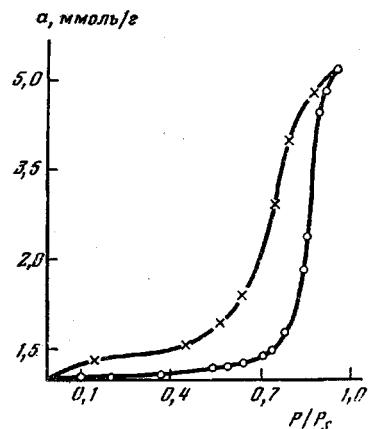


Рис. 3. Изотермы сорбции – десорбции паров ацетона образцом изотактического ПП, ориентированным в жидкой среде на 250%

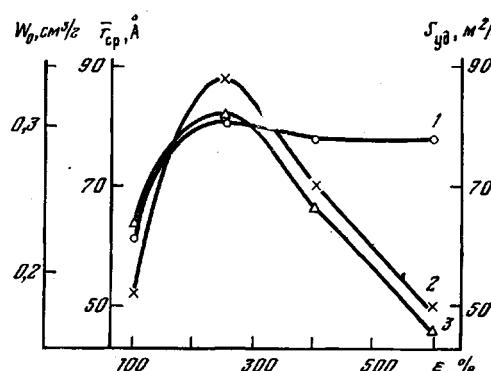


Рис. 4. Зависимость величины удельной поверхности (1), суммарного объема пор (2), среднего радиуса пор (3) от степени ориентации изотактического ПП в жидкой среде

рактерного для картины малоуглового рассеяния от структуры исходного изотропного полимера). При небольших степенях вытяжки полимера в жидкой среде (рис. 5, б) диффузное рассеяние локализовано на меридиане рентгенограммы, что свидетельствует об ориентации микропустот своей длинной осью приблизительно перпендикулярно направлению деформирования. При более высоких степенях вытяжки (рис. 5, г)

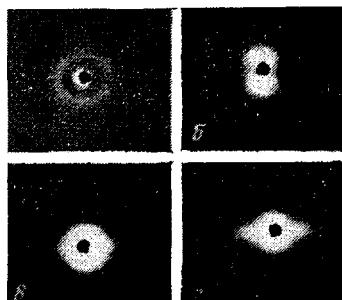


Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы исходного образца изотактического ПП (а) и образцов, ориентированных в жидкой среде на 100 (б), на 250 (в) и 600% (г)

диффузное рассеяние локализовано на экваторе рентгенограммы, что свидетельствует об ориентации микропустот своей длинной осью параллельно направлению растяжения.

Характер изменения сорбционных свойств и малоугловых рентгенограмм позволяет предложить следующую схему структурных перестроек изотактического ПП при его деформировании в жидкой среде. На первом этапе ($\varepsilon < 250\%$) происходит зарождение и рост микропустот, расположенных своей длинной осью приблизительно перпендикулярно направлению растяжения. Процесс вытяжки изотактического ПП в жидкой среде на втором этапе ($\varepsilon > 250\%$) уже не сопровождается переходом полимера в высокодисперсное состояние. При этом в результате пластической деформации полимерного каркаса происходит переориентация микропустот в

направлении растяжения. Этот процесс сопровождается уменьшением суммарного объема и радиуса микропустот без существенного изменения удельной поверхности образца.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что сорбционные свойства образцов изотактического ПП, ориентированных в жидкой среде, существенно отличаются от соответствующих характеристик изотропных или ориентированных на воздухе кристаллических полимеров. Эти различия обусловлены возникновением в образцах кристаллических полимеров при их деформировании в жидкой среде системы взаимосвязанных микропустот, причем параметры возникающих пористых структур изменяются в зависимости от степени ориентации таких полимеров в жидкой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Kambour, *Macromolec. Revs.*, 7, 1, 1973.
2. H. G. Olf, A. Peterlin, *J. Polymer Sci.; Polymer Phys. Ed.*, 12, 2209, 1974.
3. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 212, 1383, 1973.
4. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
5. А. Н. Тынний, Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидкых сред, «Наукова думка», 1975.
6. А. Л. Волынский, А. Г. Алескеров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2114, 1976.
7. Т. Е. Гроховская, Кандидатская диссертация, МГУ, 1977.
8. А. В. Ефимов, В. В. Бондарев, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B19, 804, 1977.
9. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
10. К. Роджер, В сб. Конструкционные свойства пластмасс, «Мир», 1967, стр. 193.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, Изд-во МГУ, 1973, стр. 221.
12. C. E. Rogers, V. Stannet, M. Szwarc, *J. Polymer Sci.*, 29, 61, 1960.
13. A. Peterlin, J. L. Williams, V. Stannet, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 957, 1967.
14. A. Peterlin, J. L. Williams, V. Stannet, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 957, 1967.
15. М. М. Дубинин, В кн. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», 1970, стр. 251.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.I.1980

INFLUENCE OF THE ORIENTATION OF POLYPROPYLENE IN LIQUID MEDIA ON ITS SORPTIONAL PROPERTIES

*Yefimov A.V., Lapshin V.P., Kozlov P.V.,
Bakeev N.F.*

Summary

The regularities of sorption of low-molecular substances by isotactic polypropylene oriented in CCl_4 have been studied. Increasing to the sorption capacity in 2-2.5 times and of coefficient of diffusion up to 1-2.5 orders comparing with initial isotropic polymer was found. It is shown that the observed increase of the sorption capacity and of coefficient of diffusion is a result of the formation of the system of interpenetrating micro-voids in the isotactic PP samples during their orientation in liquid medium.