

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ ИЗ ПОЛИАМИДОВ

*Пахомов С. И., Андрианова Г. П., Фелин М. Г.,
Иваньчиков В. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А.,
Бакеев Н. Ф.*

В работе [1] описаны принципы метода получения пористых полимерных материалов на основе кристаллизующихся полимеров, но только гидрофобной природы. Работы по изучению влияния аналогичной обработки на полимеры гидрофильного ряда практически отсутствуют. Однако этот вопрос имеет важное теоретическое и практическое значение с точки зрения получения пористых материалов. Поэтому цель настоящей работы — изучение возможности получения пористых образцов на основе гидрофильных полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны различные полиамиды: экструзионные пленки ПА-6 с $M=22\,000$, полученные в НПО «Пластик», толщиной 0,3 мм (температура экструзии 250°) и пленки ПА-66 с $M=25\,000$ и толщиной 0,9 мм, полученные прессованием из расплава (температура расплава 265°). Пористость образцов изучали методом низкотемпературной сорбции азота на быстродействующем анализаторе удельной поверхности (модель 2200) и методом ртутной порометрии высокого давления, позволяющими получить информацию соответственно об удельной поверхности $s_{уд}$ и удельном объеме пор v_0 , а также судить о размерах пор [2]. Структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-2. Паропроницаемость пленок определяли с помощью весов Мак-Бена с чувствительностью спирали 2,3 мм/мг по методике [3].

Процесс порообразования в случае использования всех пленок осуществляли следующим образом. Монолитную пленку, расположенную на стеклянной подложке, погружали в органический растворитель (*n*-крезол, бензиловый спирт), в среде которого она набухала и частично растворялась при повышенной температуре. Затем набухшую пленку вместе с подложкой переносили в среду с нерастворителем (ацетон), где происходило образование и фиксация пористой структуры. Для удаления следов растворителя в полученных пористых образцах последние выдерживали в парах ацетона, после чего высушивали в изотермических условиях до постоянного веса.

Проведенное в настоящей работе изучение порообразования в широком интервале температур показало, что существует некоторое значение температуры, ниже которого получить пористый материал не удается. В этом случае вследствие требуемого большого промежутка времени выдержки пленки в среде растворителя происходит более глубокое растворение полимера, так что при последующем взаимодействии с нерастворителем образуется рыхлый дырячий материал, не обладающий заметной прочностью. Эта температура при набухании образцов в *n*-крезоле достигает 120°, а для образцов ПА-6, обрабатываемых в бензиловом спирте, возрастает до 150°.

Приведенные в таблице данные позволили установить, что с понижением температуры обработки пленки наблюдается увеличение общей пористости образцов, способствующее возрастанию как v_0 , так $s_{уд}$. Данная зависимость параметров формируемых пористых систем от температуры процесса связана с увеличением доли микропор с эффективным радиусом 0,3–3,0 мкм, о чем свидетельствуют кривые 1 и 2, представленные на рис. 1, а. При этом с уменьшением температуры образуется более гетеропорозный материал с более широким распределением пор по радиусам. На дифференциальной кривой распределения объема пор по размерам в данном случае четко выражен второй максимум (рис. 1, а, кривая 1).

При фиксированном значении температуры получения пористых образцов существенно влияние природы растворителя. Здесь, как показано в работах [4, 5], можно ожидать прямо противоположных эффектов. Так,

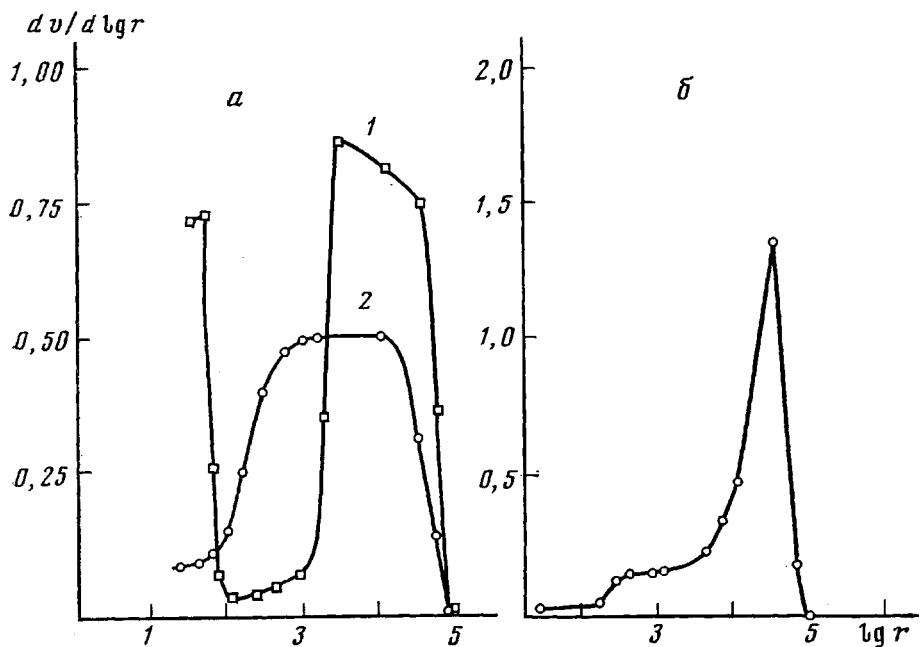


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для пористых образцов ПА-6, полученных при обработке монолитных пленок в бензиловом спирте (а) и в *n*-крезоле (б). Температура обработки: а: 1 – 150, 2 – 180; б – 180°

хорошие растворители должны в большей степени разрыхлять надмолекулярные структуры, чем плохие, проникая внутрь структур. С этой точки зрения структуры полимеров, сформованных из растворов в хороших растворителях, должны быть более рыхлыми, чем из плохих. С другой стороны, хорошие растворители могут увеличивать гибкость цепи полимера и тем самым способствовать образованию более плотных упаковок структур. Для полученных в настоящей работе образцов превалирует, по-видимому, первый фактор, т. е. различная степень разрушения надмолекулярных структур. Поэтому при использовании вместо *n*-крезола бен-

Характеристика полученных пористых пленок

Система	Условия обработки пленки растворителем		v_0 , см ³ /г	Преобладающие размеры пор, мкм	$s_{уд}$, м ² /г	Паропроницаемость, мг/(см ² · ч)
	T_o	время, мин				
ПА-6 – бензиловый спирт	150	6,75	1,88	0,005; 0,39–3,500	36,2	3,06
	165	5,75	1,59	0,075–0,150; 3,000	29,7	2,65
	180	4,75	1,29	0,100–1,260	23,3	2,49
ПА-6 – <i>n</i> -крезол	120	8,00	3,12	0,150–0,180; 3,000	21,8	3,65
	180	2,75	1,51	3,000	17,6	3,40
ПА-66 – <i>n</i> -крезол	150	18,00	1,78	0,006–0,020	28,8	3,56

зилового спирта, т. е. при уменьшении термодинамического средства растворителя к полимеру, значительно уменьшается v_0 (таблица), что, как следует из анализа кривых, приведенных на рис. 1, связано со значительным уменьшением доли пор диаметром $> 0,1$ мкм.

Вместе с тем применение бензилового спирта обеспечивает большое количество тонких пор (рис. 1, б), чем можно объяснить более высокие показатели s_{ud} у данных образцов (таблица). Таким образом, сравнение кривых рис. 1 свидетельствует о сложном характере взаимосвязи процессов, происходящих при кратковременном контакте полимерной пленки с растворителем при повышенной температуре, с параметрами образую-

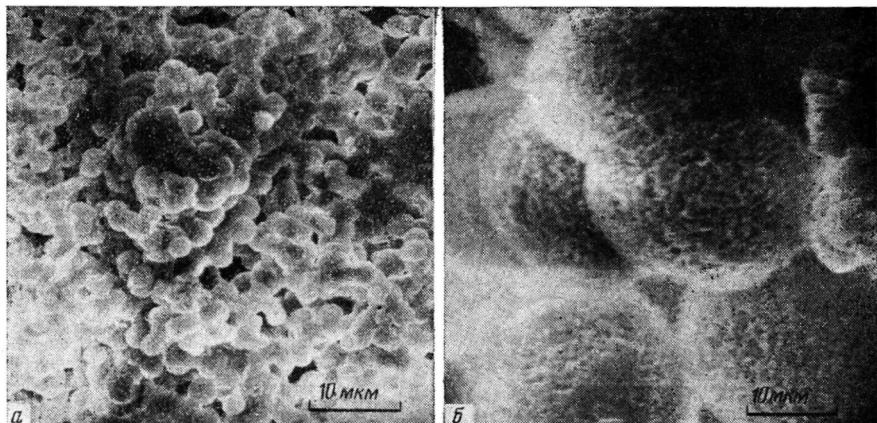


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии пористых пленок ПА-66, полученных при обработке монолитных пленок в *n*-крезоле

щихся при этом пористых структур. В этих процессах, очевидно, важную роль играют как термодинамические, так и кинетические факторы.

В полученных пористых системах основную долю объема занимают поры, расположенные между частицами. Этим порам соответствует максимум на кривых распределения пор с эффективным радиусом 0,1–0,3 мкм. Наличие на кривых часто встречающегося второго максимума (рис. 1, а) обусловлено присутствием пустот на поверхности частиц, занимающих меньшую долю v_0 . Образцы отличаются развитой внутренней поверхностью, причем характер пор сообщающейся, разветвленный, с сужениями и расширениями каналов (рис. 2), что наряду с их гидрофильтрностью обеспечивает достаточно высокие показатели паропроницаемости материалов (таблица).

В целом формируемые пористые системы аналогичны пористым структурам линейного ПЭ, изотактического ПП, полученных ранее [1], что позволяет предположить идентичный механизм порообразования. Таким образом, так же как и в гидрофобных кристаллизующихся полимерах, образование пористой структуры в полиамидах заключается в растворении части полимера и в последующей кристаллизации на сохранившихся кристаллитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов С. И., Селихова В. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П.— В кн.: Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для их переработки в изделия. Тезисы докладов Все- союзной научно-технической конференции. М.: МИХМ, ч. 2, 1982, с. 29.
2. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1973, 183 с.
3. Лебедева В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: Московский технологический ин-т легкой пром-сти, 1980. 282 с.

4. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. В., Партина В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1082.
 5. Цилипоткина М. В., Довлева М. М., Папков С. П., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 846.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.VIII.1983

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДА

*Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Журавлева И. В.,
Неделькин В. И., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А.*

Хорошо известно, что кадмий существует в природе главным образом в виде сульфидов, что свидетельствует о высокой окислительной стабильности последних. Представляло интерес выяснить, как ведут себя сульфидные группировки $-S-Cd-S-$, включенные в главную цепь полимера, в ходе его термоокисления и как они влияют на стабильность полимера в целом. С этой целью было исследовано термоокисление полимеров общей формулы



где X – мостиковые группы S (П-1), O (П-2). В полимере П-3 мостиковая группа отсутствовала.

Окисление изучали при 300–380° и давлении кислорода 50–150 мм рт. ст. Полимеры, полученные поликонденсацией ацетата кадмия с двухъядерными 4,4'-дитиофенолами в спиртовой среде при комнатной температуре [1], использовали без дополнительной очистки.

Для изучения окисления применяли установку [2], включающую конвекционный насос для обеспечения циркуляции кислорода, позволяющий удалять летучие продукты окислительной деструкции полимера. Ввиду нерастворимости исследованных полимеров в органических растворителях их использовали в виде порошка, добиваясь равномерного распределения его по дну сосуда. Расход групп исследовали методом ИК-спектроскопии (таблетки из КБг).

Летучие продукты деструкции анализировали на хроматографе «Стот-3» (колонка с полисорбом, 0,8 м, 40°). В опытах, поставленных для изучения кинетики образования летучих продуктов, образцы полимера окисляли в кольцевом реакторе, соединенном с хроматографом.

Группировка $-S-Cd-S-$ оказалась очень стабильной к действию кислорода даже при повышенных температурах. Окисление протекает с заметной скоростью лишь выше 320°. На рис. 1 в координатах N_{O_2} – время приведены кинетические кривые поглощения кислорода (N_{O_2} – число молекул кислорода, поглощенных мономерным звеном) при окислении П-1 (давление кислорода 150 мм рт. ст.) в интервале температур 330–380°. В этих условиях окисление осуществляется без заметного периода индукции или автокатализа.

Особенностью окисления исследуемых полимеров является высокая скорость процесса, наблюдающаяся в начальной стадии (в течение первых 1–2 мин). Глубина окисления, при которой заканчивается эта стадия, равна 0,18 моль кислорода на одно мономерное звено, что нельзя объяснить быстрым окислением каких-либо элементов мономерных звеньев. По-видимому, на этой стадии окисляются концевые ацетатные группы $Cd-O-COCH_3$. Известно [3], что алифатические группы значительно легче