ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 10

УДК 541.64:536.7:532.77:547.458.82

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАРИЛАТА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ СФОРМОВАННЫХ ИЗ НИХ ПЛЕНОК

Андреева В. М., Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Сафронова В. А., Шильникова Н. И.

Изучены диаграммы состояния трехкомпонентных растворов ацетата целлюлозы и полиарилата Ф-2. Установлено, что гомогенная область трехкомпонентных систем с ацетатом целлюлозы уменьшается при переходе от уксусно-кислых растворов к диоксановым и ацетоновым. Показано, что пористость и прочность пленок изменяется экстремально от количества воды в исходных системах: максимальной пористостью и минимальной прочностью обладают пленки, сформованные из тройных систем, состав которых отвечает пограничным кривым на фазовых диаграммах.

Свойства и структура полимеров, формирующихся через растворы, как и свойства и структура самих растворов, зависят от термодинамического качества растворителя. Так, с ухудшением качества растворителя и с приближением системы к фазовому разделению вязкость эквиконцентрированных растворов полимеров может возрастать на несколько порядков [1, 2], резко возрастает светорассеяние растворов [3, 4], уменьшается энергия Гиббса смешения [5], на 5—6 порядков изменяется долговечность и прочность пленок, полученных из этих растворов [6—8]. Изменение качества растворителя оказывает огромное влияние на пористую структуру полимеров, сформованных из растворов [9, 10] или синтезированных в них [11—13].

В ряде работ [14—17] указывается, что основной причиной зарождения микрогетерогенности и пористости является фазовый распад системы, однако практически отсутствуют работы, показывающие взаимосвязь параметров пористой структуры полимеров с фазовыми диаграммами систем, из которых они сформованы.

Цель данной работы — попытка изучения взаимосвязи между фазовыми диаграммами трехкомпонентных систем полимер — растворитель — осадитель с параметрами пористости сформованных из них пленок. Для некоторых систем эти данные сопоставляются с механическими свойствами последних.

Исследовали ацетат целлюлозы (АЦ) английского производства с $M=4{,}5\cdot10^4$ и содержанием связанной CH_3COOH 54,5% и полиарилат Ф-2 на основе фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты с $M=1{,}26\cdot10^5$. В качестве растворителей АЦ были взяты ацетон, ледяная уксусная кислота, диоксан, а также их смеси с различным количеством осадителя — воды. Для Ф-2 растворителями служили хлороформ и его смеси с *н*-гексаном.

Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем изучали при 298 К по методу Алексеева (метод точек помутнения). Для этого Ф-2 растворяли при 298 К в хлороформе и при постоянном перемешивании добавляли *н*-гексан до появления помутнения, которое принимали за начало фазового распада. Системы, содержащие растворы АЦ в бинарных растворяющих смесях, находились в запаянных ампулах. Растворы, содержащие АЦ менее 5%, готовили при 298 К. Более концентрированные растворы готовили при 353 К, охлаждали до 298 К со скоростью 1 град/ч. В зависимости от состава растворы оставались прозрачными или происходило образование мутных систем.

Пленки полиарилата формовали испарением при 298 К из 0,4%-ных растворов в хлороформе и его смесях с *н*-гексаном разного состава нанесением их на стеклянную подложку. Остатки растворителя удаляли инклюдированием, многократно про-

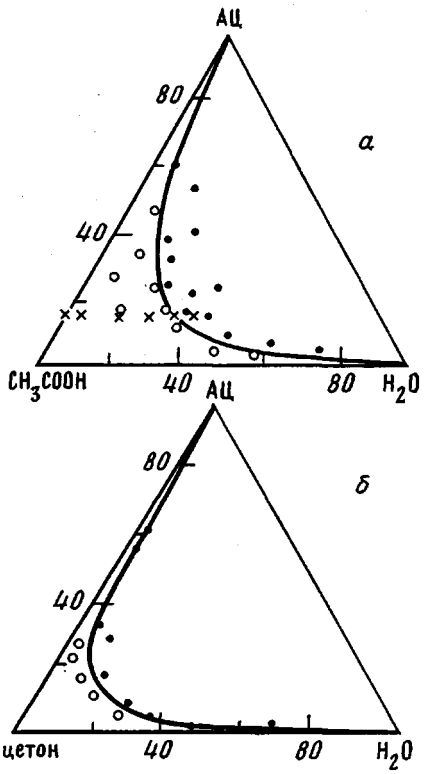

Рис. 1

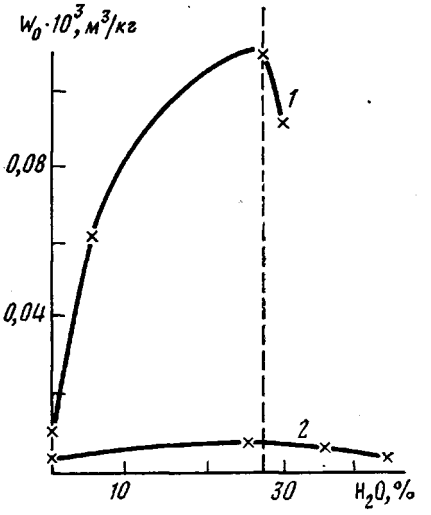

Рис. 2

Рис. 1. Фазовые диаграммы при 298 К систем АЦ – уксусная кислота – вода (*а*), АЦ – ацетон – H_2O (*б*). Здесь и на рис. 3, *а* крестиком обозначены системы, из которых формовали пленки

Рис. 2. Зависимость суммарного объема пор пленок АЦ, полученных осаждением (*1*) и испарением (*2*), от содержания воды в исходной системе АЦ – уксусная кислота – вода при 298 К. Здесь и на рис. 3, 4 штриховая линия – граница фазового распада исходного раствора

мывая пленки последовательно метанолом и *н*-пентаном, который уделяли при остаточном давлении $1{,}33 \cdot 10^{-9}$ МПа. Полноту удаления жидкости контролировали прогреванием отдельных проб при 368 К с периодическим взвешиванием. Постоянство массы свидетельствовало о полноте удаления жидкостей. Сплошные пленки полиарилата невозможно было сформовать из системы, содержащей более 30% осадителя, из-за ее макрогетерогенности.

Пленки АЦ получали из 15%-ных растворов, что соответствует концентрации растворов при формовании мембран [18]. Системы с АЦ разного состава, отвечающие гомогенной или гетерогенной областям, наносили на полированные плоские стекла с помощью прямоугольной фильеры, изготовленной из титана. Удаляли растворитель двумя способами – испарением и осаждением. В первом случае стекла с нанесенным раствором помещали в воздушный термостат при 298 К, растворитель испарялся, полноту его удаления контролировали по изменению массы пленок. При получении пленок методом осаждения стекла с растворами или студнями погружали в дистиллированную воду на 30 мин до полного высаживания полимера. Пленку снимали со стекол и сушили до постоянной массы. Все пленки, полученные осаждением, независимо от прозрачности исходных систем были молочно-белыми, т. е. гетерогенными.

Пористую структуру пленок изучали сорбционным методом с использованием спиральных весов с чувствительностью $(3-5) \cdot 10^2$ м/кг, сорбируя при 298 К на пленках АЦ пары *н*-гексана, а на пленках полиарилата – пары метанола, в которых эти полимеры практически не набухают. Максимальный объем поглощенного сорбата принимали равным суммарному объему пор W_0 [19], величины удельной поверхности $S_{уд}$ рассчитывали по методу БЭТ [19, 20], средний радиус пор по уравнению $r_{ср}=2W_0/S_{уд}$.

Разрушающее напряжение $\sigma_р$ определяли с помощью разрывной машины РМ 2001-Р. Двусторонние лопатки имели размер рабочего участка $(3{,}0 \times 0{,}1) \cdot 10^{-2}$ м. Каждое значение $\sigma_р$ получали из данных 20 параллельных опытов.

На рис. 1 представлены фазовые диаграммы систем, содержащих АЦ. Они построены по методу Розебома. Светлые точки отвечают прозрачным системам, темные – мутным системам. Между ними проводили погранич-

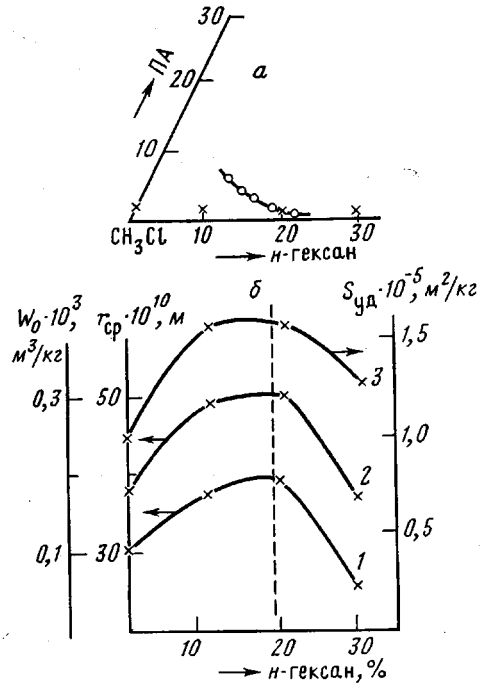

Рис. 3

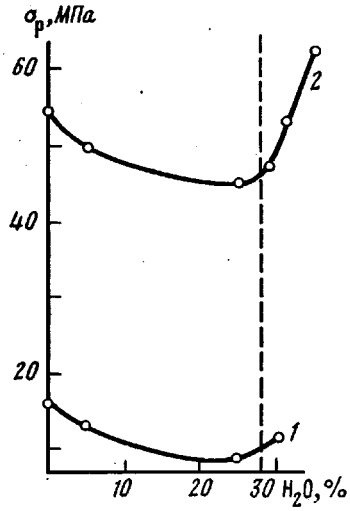

Рис. 4

Рис. 3. Фазовая диаграмма при 298 К системы полиарилат – хлороформ – *н*-гексан (*а*) и зависимость радиусов пор (*1*), суммарного объема пор (*2*), удельной поверхности (*3*) пленок полиарилата, сформованных испарением, от содержания *н* гексана в исходной системе полиарилат – хлороформ – *н*-гексан (*б*)

Рис. 4. Зависимость разрывной прочности пленок АЦ, сформованных осаждением (*1*) и испарением (*2*), от содержания воды в исходной системе АЦ – уксусная кислота – вода

ную кривую, отделяющую области гомогенных систем от гетерогенных. При 298 К все изученные смеси характеризуются небольшими гомогенными областями, возрастающими при переходе от ацетоновых растворов к диоксановым и к уксуснокислым. На рис. 1, *а* обозначены составы трехкомпонентных систем, из которых формовали пленки. Они отвечали гомогенным, гетерогенным областям и точкам, лежащим на бинодали.

На рис. 2 приведены данные по суммарному объему пор этих пленок в зависимости от содержания воды в исходных системах. Прежде всего обращает на себя внимание очень сильное влияние способа удаления растворителя. Так, пленки, из которых растворитель удалялся испарением, обладают ничтожной пористостью на порядок меньшей, чем у пленок, полученных при осаждении. Эти данные отчетливо показывают, что важно не только создать пористую структуру, но и закрепить ее. При испарении в результате усадочных напряжений и усадочных деформаций происходит сближение «стенок» пор, что в ряде случаев приводит к полному их захлопыванию [11, 21]. Такие деформации проявляются в тем большей степени, чем эластичнее полимер. Это, в свою очередь, зависит от термодинамического сродства растворителя к полимеру, которое может изменяться в процессе испарения бинарного растворителя. Так, из системы АЦ – CH_3COOH – H_2O с большей скоростью удаляется вода, являющаяся осадителем и имеющая больше давление пара, чем CH_3COOH. Уксусная кислота – более хороший растворитель АЦ. Это следует из данных по второму вириальному коэффициенту A_2 (A_2 составляет $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ и $0{,}02 \cdot 10^{-5}$ кмоль·м^3/кг^2 при содержании воды 10 и 35% соответственно). По мере испарения воды бинарная смесь обогащается уксусной кислотой, способствующей увеличению эластичности, вследствие этого усадочные напряжения возрастают, что приводит к получению пленок с малой пористостью.

Погружение раствора АЦ в уксусной кислоте в жесткий осадитель (воду) способствует закреплению созданной при фазовом разделении пористости. В этом случае отчетливо можно видеть роль термодинамически плохого растворителя, с увеличением количества которого в формовочных системах возрастает пористость отлитых из них пленок. Пористость становится максимальной именно на границе фазового распада исходных систем (c_{H_2O}=28%), при этом образуются студни, из которых удаляется растворитель. При дальнейшем добавлении воды происходит ускорение фазового распада, приводящее к микрорасслаиванию студня (микросинерезис), что обусловливает уменьшение размеров надмолекулярных структур. Как было показано в работе [22] на примере растворов ПС, надмолекулярные структуры имеют максимальный размер в критической точке и уменьшаются при «заходе» в нестабильную область. По-видимому, и в гетерогенных системах, содержащих АЦ, малые по размеру надмолекулярные структуры могут плотнее упаковаться, что приводит к уменьшению пористости сформованных из них пленок.

Аналогичная картина наблюдается для пленок полиарилата (рис. 3, *б*), пористая структура которых создана при фазовом разделении и закреплена методом инклюдирования. Все параметры пористой структуры изменяются экстремально, и экстремум отвечает снова точкам, лежащим на пограничной кривой (18% *н*-гексана). При этом в противоположность предыдущей системе данные растворы обогащаются в процессе испарения осадителем, и это приводит к получению пленок полиарилата с большей пористостью по сравнению с пленками АЦ.

Представленные данные отчетливо показывают, что создание пористой структуры полимеров, полученных из расчетов, однозначно связано с фазовым разделением, но сохранение образовавшейся структуры зависит от способа удаления растворителя и усадочных напряжений.

Как следует из рис. 4, пористая структура пленок определяет механические свойства, в частности величину разрушающего напряжения, которое, как и пористость, изменяется экстремально с содержанием осадителя в исходном растворе. При этом минимальное значение σ_p наблюдается у пленок, обладающих максимальной пористостью и полученных при составах, отвечающих фазовому разделению. Обращает на себя внимание существенное различие в величинах σ_p (в ~2—2,5 раза) для пленок, полученных при различных условиях и с различной пористостью: большей прочностью обладают пленки с менее развитой структурой, полученные способом испарения растворителя. Аналогичная картина наблюдалась в работе [23] для полиамидных пленок,

Таким образом, максимальной пористостью и минимальной прочностью обладают пленки, сформованные из систем, отвечающих границе фазового разделения. Из гомогенных и гетерогенных систем (вблизи границы фазового распада) как испарением, так и осаждением формуются менее пористые и более прочные пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А.* Высокомолек. соед. А, 1963, т. 5, № 3, с. 432.
2. *Тагер А. А., Древаль В. Е.* Успехи химии, 1967, т. 36, № 5, с. 888.
3. *Тагер А. А., Аникеева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1661.
4. *Tager A. A., Andreeva V. M.* J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1145.
5. *Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Древаль В. Е., Нечаева О. В.* Высокомолек. соед. 1963, т. 5, № 1, с. 94.
6. *Курбаналиев М. К., Тагер А. А., Нарзуллаев Б. Н., Расулов Н. С., Дустов И. К., Древаль В. Е., Аникеева А. А.* Механика полимеров, 1973, № 2, с. 360.
7. *Курбаналиев М. К., Дустов И. К., Малкин А. Я.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2291.
8. *Пшедецкая В. К., Хоменко Р. И., Геллер Б. Э.* Хим. волокна, 1969, № 1, с. 36.
9. *Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. Б., Партина В. А.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1082.
10. *Цилипоткина М. В., Иовлева М. М., Папков С. П.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 846.

11. *Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Маковская Э. Б., Пашков А. Б., Люстгартен Е. И.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.
12. *Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Нечаева О. В., Васнев В. А., Салазкин С. Н., Васильев А. В., Милых Л.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2301.
13. *Малько Е. И.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УГУ, 1984.
14. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981, с. 232.
15. *Папков С. П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, с. 81.
16. *Иовлева М. М.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
17. *Dušek K.* J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 3, p. 209.
18. *Перепечкин Л. П., Барабанов Н. Н., Барыкина Н. В., Дубяга В. П., Барынин Г. П., Трубецкова Т. П.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 17, № 3, с. 496.
19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 108.
20. *Brunauer S., Emmett P., Teller E.* J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, № 2, p. 309.
21. *Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Адамова Л. В., Потапов В. А.* Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 187.
22. *Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф.* Высокомолек. соед. 1977, т. 19, № 8, с. 2604.
23. Касьянова А. А., Павлов С. А. Технология легкой пром-сти, 1960, № 4, с. 25.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
28.II.1985

INFLUENCE OF PHASE SEPARATION OF CELLULOSE ACETATE AND POLYARYLATE SOLUTIONS ON POROUS STRUCTURE AND STRENGTH OF FILMS CASTED FROM THEM

Andreeva V. M., Tsilipotkina M. V., Tager A. A., Safronova V. A., Shil'nikova N. I.

Summary

The phase diagrams of tricomponent solutions of cellulose acetate and polyarylate F-2 have been studied. The homogeneous region in such systems is shown to decrease with transition from solutions in acetic acid to dioxane and acetoneones. The dependences of porosity and strength on the amount of water in initial systems have extrema. The films casted from triple systems having the composition corresponding to boundary curves in phase diagrams have the maximal porosity and minimal strength.