Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН и Т. В. ГАТОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ориентационные процессы играют чрезвычайно важную роль при получении и переработке высокомолекулярных соединений, в частности при получении высокопрочных волокнистых и пленочных материалов.

Существующая до настоящего времени точка зрения на процессы ориентации сводится к тому, что при растяжении полимера цепи его выпрямляются и взаимно ориентируются ([1]), создавая упорядоченную структуру с большей плотностью упаковки цепей. Однако экспериментального подтверждения факта уплотнения материала при ориентации не имеется.

Одним из возможных методов оценки плотности упаковки цепей является метод определения сорбционной способности полимера. Этим методом была получена сравнительная оценка плотности упаковки некоторых аморфных полимеров ([2]), где показано, что изменение плотности упаковки аморфного материала находится в тесной связи с величиной сорбции. Следовательно, если при ориентации полимера плотность упаковки по той или иной причине меняется, то это должно сказываться на сорбционных свойствах полимера. В связи с этим нами было проведено исследование сорбционной способности неориентированных и ориентированных растяжением кристаллических полимеров.

Объектами исследования служили полиэтилен и полиамиды: капрон и найлон. В качестве сорбируемых низкомолекулярных веществ были взяты углеводороды (*н*-пентан для капрона и *н*-гексан для полиэтилена и найлона), как вещества, близкие по своему строению полиэтилену и углеводородной части цепи полиамидов. Кроме того, на капроне изучалась сорбция полярного вещества — муравьиной кислоты. Ориентация полимерных образцов достигалась растяжением при комнатной температуре на 500% в случаях полиэтилена и капрона и на 800% в случае найлона.

Изотермы сорбции были получены при помощи пружинных весов Макбена большой чувствительности (0,8 мг/мм) в высоком вакууме при 25° ([3]). Результаты опытов, воспроизводимость которых была проверена неоднократно, представлены на рис. 1. На оси абсцисс нанесены значения относительных давлений p_1/p_1^0, на оси ординат — количества сорбированного низкомолекулярного вещества, приходящиеся на 1 г полимера x/m.

Экспериментальные данные показывают, что во всех случаях имеет место различие сорбционной способности ориентированных и неориентированных образцов. Это расхождение невелико ($\approx$ в 2 раза), но выходит за пределы ошибок опыта.

Дальнейшее рассмотрение изотерм сорбции углеводородов на полиамидах (рис. 1 *А* и *Б*) показывает, что их сорбционная способность при ориентации растет, что может быть связано лишь с уменьшением плотности молекулярной упаковки. Та же закономерность наблюдается при

сорбции муравьиной кислоты на растянутом и нерастянутом капроне (рис. 1 *В*).

Следует, однако, отметить, что полиэтилен в этом отношении отличается от полиамидов. Так, из рис. 1 *Г* видно, что изотерма сорбции ориентированного полиэтилена расположена ниже изотермы неориентированного образца. Уменьшение сорбции при ориентации может быть вызвано как повышением плотности упаковки, так и снижением гибкости цепных молекул, обусловленным их вынужденно-выпрямленным состоя-

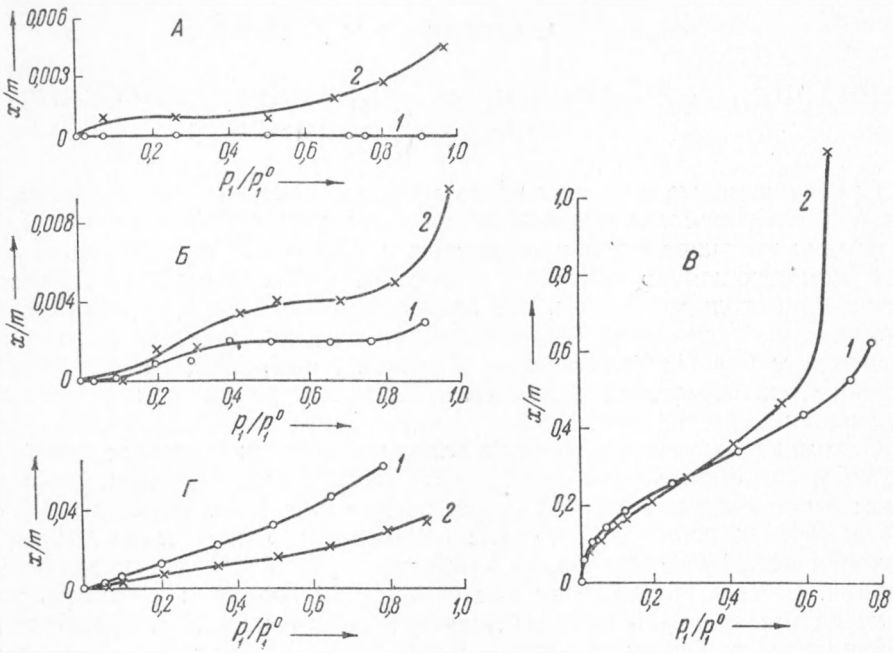


Рис. 1. *А* — сорбция *н*-пентана на капроне; *Б* — сорбция *н*-гексана на найлоне; *В* — сорбция муравьиной кислоты на капроне; *Г* — сорбция *н*-гексана на полиэтилене. *1* — нерастянутые образцы, *2* — растянутые

нием в ориентированном полимере. Поэтому, в то время как увеличение сорбции при ориентации является прямым доказательством разрыхления материала, понижение ее не позволяет сделать определенный вывод об изменении плотности упаковки. Возможно, что и в этом случае происходит некоторое разрыхление материала при ориентации, но сорбция все же уменьшается вследствие более сильного влияния на нее процесса выпрямления молекул, обедняющего конфигурационный набор.

Таким образом, нами показано, что растяжение образцов кристаллических полимеров приводит к изменению величины сорбции, что свидетельствует об изменениях плотности их упаковки при ориентации. Эти изменения сорбции, вопреки существующим в настоящее время представлениям, свидетельствуют о разрыхлении плотности упаковки полимерных молекул в процессе ориентации в случае полиамидов и не могут быть однозначно истолкованы в случае полиэтилена. В последнем случае для окончательного решения вопроса о характере изменения плотности упаковки одних сорбционных данных недостаточно.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
22 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, 1953. [2] Х. У. Усманов, В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 169. [3] А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., **10**, 455 (1948).