

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

IV. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И ПЛОТНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

С. Г. Зеликман, Н. В. Михайлов

В связи с быстрым развитием и широким применением в различных отраслях народного хозяйства всевозможных полимерных материалов совершенствуются способы получения и свойства таких, сравнительно давно известных, высокомолекулярных карбонцепных соединений, как поливинилхлорид и полиакрилонитрил. Модификация свойств этих полимеров прежде всего идет по линии получения сополимеров и смесей чистых полимеров.

В ранее опубликованных работах [1] были описаны термодинамические свойства и вязкость разбавленных растворов поливинилхлорида (ПВХ), полиакрилонитрила (ПАН), смесей и сополимеров на их основе. Были сопоставлены свойства сополимеров и смесей полимеров одного и того же химического состава. По совокупности этих данных была установлена зависимость гибкости цепи от состава молекул сополимеров. Показано, что термодинамические характеристики растворов и их вязкость изменяются не аддитивно от состава сополимеров и смесей полимеров. Такой характер поведения исследованных полимеров в растворе требует более глубокого их изучения. Поэтому в настоящей работе для системы ПВХ — сополимеры винилхлорида и акрилонитрила — ПАН и системы ПВХ — смеси полимеров — ПАН была изучена температурная зависимость интегральных теплот растворения, рассчитаны дифференциальные теплоты растворения, а также определена плотность этих полимеров.

Интегральные теплоты растворения ПВХ, ПАН и сополимеров различного состава определены в интервале температур 20—80°. При температуре 35—80° измерения проводили на изотермическом калориметре, подробно описанном в работах Липатова и Меерсон [2]. Стеклянную ампулу, содержащую около 1 г полимера, устанавливали в калориметр, снабженный мешалкой. Калориметрической жидкостью для всех полимеров служил диметилформамид. Во всех опытах навеска растворителя составляла 165 г. Тепловое значение калориметра определяли методом нагрева калориметрической жидкости электрическим током. В зависимости от температуры определения оно колебалось в интервале 95—108 кал/град.

В табл. 1 и 2 представлены интегральные теплоты растворения ПВХ, ПАН, сополимеров винилхлорида и акрилонитрила различного состава и смесей полимеров. При обозначении состава сополимеров и смесей полимеров первая цифра указывает содержание акрилонитрила в весовых %, вторая — содержание винилхлорида.

Результаты, приведенные в табл. 1 и 2, можно представить на рисунке, показывающем зависимость интегральных теплот растворения от состава (рис. 1).

Таблица 1

Интегральные температуры растворения полимеров в диметилформамиде при разных температурах

Объект	Температура, °C	Навеска, г	Тепловое значение системы (C), кал/град	Изменение температуры при растворении (ΔT), °C	Теплота растворения (Q), кал/г полимера
ПВХ	22	0,3476 0,3223	18,30 18,21	0,112 0,124	6,47 7,00
	35	1,0069 0,8958	100 95,2	0,042 0,046	4,20 4,90
	50	1,0549 0,9848	102,2 104,6	0,033 0,033	3,20 3,44
	65	1,2156 1,0704	102,6 105	0,019 0,019	1,70 1,87
	80	1,5008 1,4382	107 107	-0,006 0,007	-0,43 -0,70
ПАН	22	0,4414 0,2263	18,30 18,57	0,043 0,081	5,93 6,59
	22	0,3786 1,0897	102 99,8	0,045 0,053	4,70 4,90
	35	0,9496 1,0255	100,0 104	0,044 0,035	4,60 3,55
	50	0,8488 0,9073	104 104	0,026 0,022	3,70 2,53
	65	0,9894 0,8221	108 104	0,022 0	2,40 0
	80	1,0312	104	0	0
Сополимер- 40: 60	22	0,3407 0,3044	18,22 18,23	0,190 0,188	11,15 11,3
	35	1,2057 0,8256	100 104	0,088 0,060	7,30 6,30
	50	1,0308 1,2500	104 105	0,069 0,058	6,90 4,70
	65	1,2127 1,1284	108 108	0,053 0,038	4,80 4,10
	80	0,9551	108	0,037	4,10
Сополимер 20 : 74	22	0,0906 0,1925	18,04 18,13	0,053 0,102	10,50 9,61
	35	0,9932 1,0911	100 100	0,064 0,072	6,40 6,60
	50	0,9409 0,8996	97,0 98,7	0,045 0,048	4,80 5,30
	65	0,8348 1,1483	101 108	0,038 0,046	4,90 4,30
	80	0,8888 0,7294	108 108	0,029 0,026	3,80 3,90
Сополимер 13: 87	22	0,1508 0,8184	17,97 104	0,076 0,041	9,07 5,30
	35	0,8843 0,9496	100 104	0,043 0,037	5,10 4,05
	50	0,7532 0,5534	102 108	0,034 0,019	4,60 3,7
	65	0,5308 0,6476	108 108	0,017 0,018	3,5 3,1
	80	0,7145	108	0,018	2,7

Таблица 2

Интегральные теплоты растворения смесей полимеров ПВХ — ПАН
в диметилформамиде при 50°

Объект	Навеска, г	Тепловое значение системы (С), кал/град	Изменение температуры при растворении (ΔT), °С	Теплота растворения (Q) кал/г полимера
Смесь 40 : 60	0,8717	104	0,026	3,1
	0,7113	104	0,022	3,2
Смесь 29 : 71	0,5821	104	0,015	2,7
Смесь 13 : 87	0,6272	104	0,014	1,8
	0,6720	104	0,013	2,1

Как видно из табл. 1 и рис. 1, интегральные теплоты растворения ПАН и ПВХ в диметилформамиде очень близки. Соответствующие теплоты для сополимеров в зависимости от состава проходят через максимум, который для исследованной системы находится в области сополимера состава 40:60. Указанная закономерность справедлива во всем исследованном интервале температур. Разница в значениях интегральных теплот растворения между чистыми полимерами и сополимером 40 : 60 неодинакова для изученных температур: при температуре 80 и 20° она составляет около 4—5 кал/г, а для 35—65°, 2,5—3 кал/г.

Интересно сопоставить тепловые эффекты растворения сополимеров и смесей полимеров того же состава. Если кривая интегральных теплот для сополимеров лежит выше аддитивной кривой, то для смесей полимеров кривая располагается ниже указанной, с соответствующим минимумом для состава 13 : 87.

Дифференциальные теплоты растворения ПВХ, ПАН и одного из сополимеров (сополимер 29 : 71) были рассчитаны по закону Гесса из интегральных теплот растворения полимеров, содержащих различное количество сорбированного диметилформамида. При работе с диметилформамидом практически невозможно использовать высоковакуумную установку с весами Макс-Бена для определения количества сорбированного растворителя. Попытка применить метод сорбции из смеси диметилформамида с нерастворителем с помощью интерферометра не дала положительных результатов, и поэтому был использован несколько видоизмененный эксикаторный метод. Навеску полимера помещали в тонкостенную стеклянную ампулу, которую устанавливали в гнезде в вакуум-эксикаторе; на дно эксикатора наливали диметилформамид. После создания вакуума эксикатор подогревали до начала кипения растворителя. Эту операцию повторяли 2—3 раза для более полного удаления воздуха.

Через определенные промежутки времени ампулы вынимали из эксикатора, герметически закрывали и взвешивали для определения привеса растворителя. После запаивания ампулы выдерживали 1—2 недели для равномер-

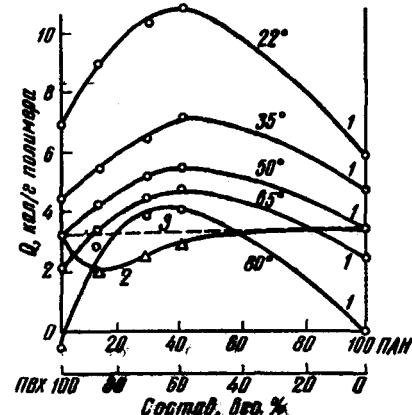


Рис. 1. Зависимость интегральной теплоты растворения от состава при разных температурах:

1 — сополимеры, 2 — смеси полимеров,
3 — аддитивная кривая

ного распределения растворителя, адсорбированного полимером. Затем ампулы помещали в адиабатический калориметр конструкции Скуратова [3] для измерения теплового эффекта растворения. Полученные результаты приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что чем больше предварительно-

Таблица 3

Интегральные теплоты растворения ПВХ, ПАН и сополимера 29 : 71 в зависимости от содержания сорбированного растворителя

(температура 22°, растворитель — диметилформамид)

Образец	Привес растворителя, %	Теплота растворения ¹ (Q), ккал/з полимера
ПВХ	0	6,25
	1,25	5,03
	2,60	4,16
	8,07	1,72
	9,51	0,92
	13,8	0,13
	14,71	0,04
ПАН	0	6,09
	11	6,20
	3,82	4,80
	6,7	2,84
	8,63	2,46
	9,8	1,70
	14,2	1,07
Сополимер 29 : 71	0	7,52
	1,93	5,90
	3,10	4,91
	4,10	4,06
	5,64	3,10
	7,40	2,70
	11,0	1,81
	14,0	1,14
	18,0	0,68

¹ Дано с учетом теплоты разбития ампулы (~0,5 ккал).

поглощенное количество растворителя, тем меньше тепловой эффект растворения, приходящийся на 1 г полимера. При введении около 11 вес.% диметилформамида от веса ПВХ дальнейшее растворение происходит без теплового эффекта. Для сополимера 29 : 71 аналогичное явление наблюдается при сорбции около 25% растворителя. В случае ПАН при сорбции около 11% диметилформамида теплота растворения достигает 1 ккал/г полимера и дальнейшее введение растворителя до 850% от веса полимера не влечет за собой снижение теплоты растворения. Дифференциальные теплоты рассчитывали из графика, выражающего зависимость интегральной теплоты растворения полимера, содержащего различные количества сорбированного растворителя, от величины его привеса (рис. 2) и по тангенсу угла наклона касательной к данной точке кривой определяли дифференциальную теплоту растворения ΔH_1 для данного привеса растворителя.

Как видно из рис. 2, для всех рассмотренных полимеров наблюдается линейная зависимость теплоты растворения от привеса сорбированного растворителя. Значения дифференциальных теплот растворения приведены в табл. 4.

Таблица 4
Дифференциальные теплоты растворения полимеров

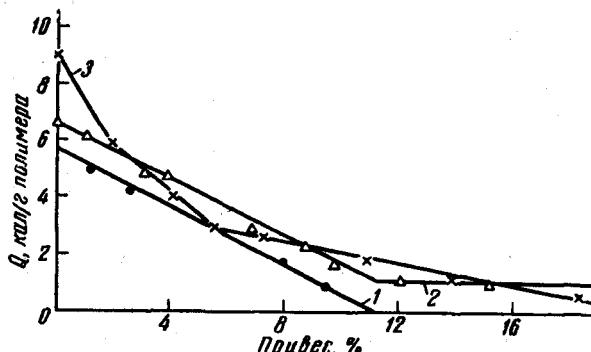
Полимер	Область привеса диметилформамида (% сорбированного растворителя)	Дифференциальная теплота растворения	
		кал/г растворителя	кал/моль растворителя
ПВХ	0—1,2 1,2—11,3	100 50,7	7300 3700
ПАН	0—11,3	49,2	3590
Сополимер 29 : 71	0—1,9 1,9—4,6 4,6—21,3	150 96 19	10950 7000 1380

Если пренебречь для ПВХ небольшим участком (около 1,2% привеса), то для чистых полимеров можно принять, что дифференциальные теплоты $\Delta\bar{H}_1$ практически равны и составляют 3600—3700 кал/моль диметилформамида. Дифференциальные теплоты растворения сополимера существенно отличаются от этой величины.

Плотность полимеров. Для более полной характеристики исследуемых полимеров нами были определены плотности полимеров и изучены кривые нагревания и охлаждения. Для определения плот-

Рис. 2. Зависимость интегральной теплоты растворения полимеров от содержания сорбированного диметилформамида:

1 — поливинилхлорид, 2 — поликарилонитрил, 3 — сополимер 29 : 71



ности использовали градиентный метод, являющийся разновидностью флотационного [4]. Образцы полимера предварительно откачивали в высоком вакууме для удаления следов воздуха и затем запаянную ампулу разбивали под слоем жидкости, имеющей близкую плотность. Небольшие кусочки пленки или комочки порошка переносили в предварительно откалиброванную градиентную трубу и выдерживали 4—8 час. при температуре $21 \pm 1^\circ$. После установления равновесия вновь проверяли калибровочную кривую и по ней определяли плотность исследуемого образца. В качестве инертной жидкости для заполнения градиентной трубы использовали смеси четыреххлористого углерода и толуола, тщательно осущенные и освобожденные от воздуха.

Полученные результаты представлены в табл. 5.

На рис. 3 указана зависимость плотности от состава. Как видно из рисунка плотность сополимеров лежит значительно ниже кривой, рассчитанной по аддитивности из плотности чистых полимеров; плотность смесей в пределах ошибки опыта совпадает с аддитивной кривой¹. Исключ-

¹ При расчете аддитивности удельных объемов получают аналогичные результаты.

Таблица 5

Плотность полимеров

Полимер	Плотность, г/см ³	Полимер	Плотность, г/см ³
Поливинилхлорид	1,417	Сополимер 29 : 71	1,279
Полиакрилонитрил	1,170	Смесь 29 : 71	1,339
Сополимер 13 : 87	1,346	Сополимер 40 : 60	1,267
Смесь 13 : 87	1,410	Смесь 40 : 60	1,315

чение составляет смесь 13 : 87, плотность которой лежит выше кривой по аддитивности. Различие между плотностью сополимера и смеси того же состава составляет 0,05, т. е. во много раз превышает ошибку определения плотности.

Были получены также кривые нагревания и охлаждения исследуемых полимеров. Измерения проводили при помощи самозаписывающего дифференциального пирометра Курнакова.

Термограммы ПВХ и сополимеров различного состава характеризуются тремя эндотермическими эффектами, которые хорошо воспроизводятся при повторном нагревании полимера ниже температуры разложения.

Первый эффект, который заканчивается при $t_{cp} = 85-90^\circ$, обусловлен процессом расстекловывания полимеров. Происхождение второго эндотермического эффекта может быть объяснено переходом полимера из высокоэластичного в вязкотекучее состояние. Как первый, так и второй эндотермические эффекты в пределах одного и того же фазового состояния должны быть связаны с изменением координации в ближнем порядке. Третий эффект обусловлен разложением полимеров. На кривых охлаждения никаких эффектов не обнаруживается, что свидетельствует о отсутствии фазовых превращений.

Рис. 3. Зависимость плотности полимеров от состава:

1 — сополимеры, 2 — смеси, 3 — аддитивная кривая

фиксируется, что свидетельствует

Температурные области эндотермических эффектов для ПВХ и сополимеров различного состава указаны в табл. 6.

Таблица 6

Температурные области эндотермических эффектов для ПВХ и сополимеров различного состава (средние значения)

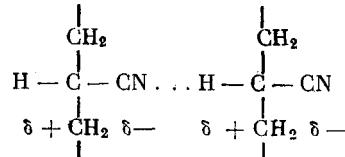
Образец	Температура			
	1-й эффект (начало)	2-й эффект		3-й эффект (начало)
		начало	конец	
ПВХ	85	100	185	220
Сополимер 13 : 87	89	120	156	206
То же 29 : 71	85	104	147	207
» » 40 : 60	92	107	177	204

Для ПАН одним из нас [5] был обнаружен размытый эндотермический эффект, заканчивающийся при $t_{cp} = 160^\circ$ и обусловленный переходом полимера из стеклообразного состояния в вязкотекучее; при 270° начинается разложение ПАН.

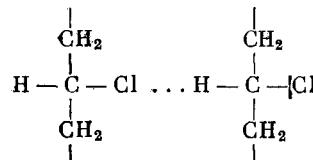
Обсуждение результатов

Как известно, интегральная теплота растворения является алгебраической суммой трех величин $E_{1,1}$, $E_{2,2}$, $E_{1,2}$, где $E_{1,1}$ — энергия взаимодействия молекул растворителя, $E_{2,2}$ — макромолекул и $E_{1,2}$ — молекул полимера и растворителя. В рассматриваемом случае (рис. 1) для всех полимеров интегральный тепловой эффект растворения является положительным и, следовательно, $E_{1,2} > E_{1,1} + E_{2,2}$. Растворителем для всех исследованных полимеров был взят диметилформамид, поэтому величина $E_{1,1}$ одинакова для всех рассмотренных растворов. В связи с этим при сопоставлении тепловых эффектов растворения можно ограничиться анализом неравенства $E_{1,2} > E_{2,2}$. Для ПВХ и ПАН значения интегрального теплового эффекта очень близки, отсюда вытекает, что разница между энергией сольватации и энергией структуры для указанных полимеров должна быть почти одинаковой.

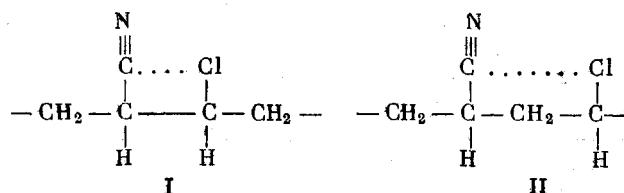
Этот вывод можно сделать и из сопоставления дифференциальных теплот растворения. Как видно из табл. 4, для ПВХ и ПАН дифференциальные теплоты растворения практически совпадают. Для каждого из указанных полимеров наблюдается, вероятно, один тип связи — об этом свидетельствует отсутствие перегибов на кривой, выражающей зависимость теплового эффекта от количества сорбированного растворителя. В случае ПАН это, вероятно, межмолекулярные водородные связи типа



На образование таких связей указывают Хуньяр и Райхерт [6]. В ПВХ возможно образование межмолекулярных связей типа



Совершенно иная картина наблюдается для сополимеров хлористого винила и акрилонитрила. Для сополимера 29 : 71 обнаружено три постоянных значения дифференциальных теплот, что, вероятно, связано с наличием трех типов связей. В ранее опубликованных работах при рассмотрении свойств сополимеров было высказано предположение, что в сополимерах происходит некоторое взаимное насыщение полярных групп Cl и CN по цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие ослабевает. Понижение его подтверждается калориметрическими исследованиями. Как видно из рис. 1, интегральная теплота растворения для всех сополимеров выше соответствующей величины для чистых полимеров, причем максимальным значением Q обладает сополимер 40 : 60, в котором большая часть полярных групп может быть замкнута с образованием внутримолекулярных связей типа I или II.



Аналогичные связи возникают между отдельными макромолекулами; кроме этих указанных могут образоваться и межмолекулярные связи, характерные для чистых полимеров.

Для сополимера возможны три типа связи: внутри- и межмолекулярные связи типа I или II и связи, характерные для чистых полимеров. Наличие различных типов связи в сополимерах и прежде всего образование внутримолекулярных связей приводят к разрыхлению их структуры. Этот вывод наглядно подтверждается сопоставлением плотности чистых полимеров и сополимеров: плотность всех сополимеров ниже аддитивных значений; таким образом, можно считать установленным, что специфические свойства сополимеров винилхлорида и акрилонитрила (легкая растворимость, повышенная гибкость цепи и др.) обусловлены образованием внутримолекулярных связей типа I или II, приводящим к разрыхлению структуры сополимера. При сопоставлении свойств сополимеров и смесей полимеров того же состава прежде всего обращает на себя внимание различие в характере изменения плотности и интегральных теплот растворения, и если отклонения от аддитивности для сополимеров имеют положительное значение, то для смесей оно отрицательное, и наоборот. В предыдущих работах [1] указывалось, что в растворах смесей полимеров наблюдается заметная агрегация макромолекул, особенно отчетливо проявляющаяся для смеси 13 : 87. При рассмотрении плотности и интегральных теплот растворения смесей тоже заметны некоторые специфические особенности указанной смеси.

Понижение интегральной теплоты растворения по сравнению с величиной, рассчитанной по аддитивности, свидетельствует о том, что энергия структуры для такой смеси возрастает. Таким образом, как из осмотических измерений (возрастание кажущегося молекулярного веса), так и из вязкости и калориметрических измерений однозначно вытекает, что в смесях ПВХ и ПАН, особенно для состава 13 : 87, происходит прочная агрегация макромолекул. В результате последней плотность смеси возрастает и, следовательно, повышение межмолекулярного взаимодействия приводит к некоторому возрастанию плотности структуры указанной смеси. При переходе к смесям другого состава степень ассоциации макромолекул в растворе понижается; несколько снижается и энергетическое взаимодействие между цепями, и плотность приближается к аддитивному значению.

Выводы

- Измерены интегральные теплоты растворения поливинилхлорида, полиакрилонитрила и сополимеров винилхлорида и акрилонитрила различного состава в интервале температур 20—80°.

- Сопоставлены интегральные теплоты растворения сополимеров и смесей полимеров того же состава при 50°.

- Измерены теплоты растворения поливинилхлорида, полиакрилонитрила и сополимера 29 : 71, содержащих различные количества сорбированного диметилформамида. Рассчитаны дифференциальные теплоты растворения при 22°. На основании полученных результатов сделано предположение о наличии одного типа связи для чистых полимеров и трех типов связи для сополимеров.

- Определена плотность чистых полимеров, смесей полимеров и сополимеров; последняя оказалась ниже расчетного значения, полученного по аддитивности из плотности чистых полимеров. Плотность смесей полимеров совпадает с аддитивным значением, исключая смесь 13 : 87, имеющую более высокую плотность, чем расчетное значение.

- Изучены кривые нагревания и охлаждения поливинилхлорида и сополимеров и показано отсутствие фазовых превращений, что подтверждает предположение об аморфной структуре указанных полимеров.

- Из совместного рассмотрения теплот растворения, плотности, вязкости и осмотического давления полимеров показано, что отклонение

сополимеров винилхлорида и полиакрилонитрила от аддитивности различается по знаку и связано с аномалией гибкости для сополимеров, обусловленной проявлением внутримолекулярных связей. Отклонение от аддитивных значений в случае смесей полимеров связано с повышением жесткости благодаря образованию межмолекулярных связей, имеющих преимущественно дипольный характер.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, С. Г. Зеликман, Коллоидн. ж., 18, 717, 1956; С. Зеликман, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 19, 35, 1957; Н. В. Михайлов, С. Г. Зеликман, Коллоидн. ж., 19, 465, 1957.
2. С. М. Липатов, С. И. Мерсон, Коллоидн. ж., 8, 143, 1946.
3. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
4. M. Gordon, I. A. Macphab, Frans. Faraday Soc., 49, 31, 1953.
5. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Сообщения о научных работах членов Всес. химич. о-ва им. Менделеева, вып. 3, 43, 1955.
6. А. Нууаг, H. Reichert, Faserforsch. und Textiltechnik, 7, 165, 1956.

STUDIES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBOCHAIN POLYMERS IN DILUTE SOLUTIONS. IV. THE INTEGRAL AND DIFFERENTIAL HEATS OF SOLUTION AND DENSITIES OF THE POLYMERS

S. G. Zelikman, N. V. Mikhailov

Summary

The integral and differential heats of solution of polyvinylchloride, polyacrylonitrile and their copolymers of various composition as well as of mixtures of the same composition of the polymers have been investigated. The densities of the polymers and of their mixtures have been determined. The lower densities of the copolymers in comparison with values calculated on the basis of additivity and the increased integral heats of solution are explained by loosening of the copolymer structure owing to formation of intramolecular bonds between the nitrile carbon and the chlorine atom. In the case of mixtures (particularly for mixtures of the composition 13 : 87) a certain increase in density and decrease in the integral heats of solution are observed, caused by the intensified molecular interaction between the different types of macromolecules.