

**О ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ
СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Б. Э. Геллер

Комплекс эксплуатационных свойств различных изделий из полимерных материалов (пленок, волокон и т. д.) для данного типа высокомолекулярных соединений предопределяется процессом их формования. Очевидно, что изменение свойств изделия связано со структурной модификацией полимера. При формировании пленок и волокон из растворов полимера в подходящем растворителе, варьируя условия выделения полимера, степень вытягивания материала, изменяя режим терморелаксации, при одном и том же методе формования можно получать изделия с различными свойствами по прочности, эластичности, термостойкости [1], по накрашиваемости [2] и т. д. Эти изменения в свойствах полимерных изделий связаны с особенностями возникающих при формировании вторичных и надмолекулярных структур, со степенью их неоднородности, с наличием микро- и макротрещин, пор, каналов и т. п. Энергетические различия в структуре полимеров могут быть непосредственно оценены определением тепловых эффектов растворения.

Хорошо известно, что тепловой эффект растворения полимера Q , равно как и любого низкомолекулярного вещества, складывается из трех величин:

$$Q = -[E_{11} - E_{22} + E_{12}]$$

Здесь E_{11} — энергия межмолекулярного взаимодействия в полимере; E_{22} — энергия межмолекулярного взаимодействия в растворителе; E_{12} — энергия взаимодействия молекул растворителя с полимером (энергия сольватации).

Если при проведении термохимического опыта получают в калориметре достаточно разбавленный раствор полимера (например, с концентрацией 0,4—0,5%), в котором энергией связи между полимерными молекулами можно пренебречь, то для такой системы алгебраическая сумма ($-E_{22} + E_{12}$) оказывается постоянной величиной и тепловой эффект растворения определяется (в конечном счете) структурой растворяемого полимера.

В ряде работ [3,4] была показана зависимость теплот растворения различных пленок и волокон от степени их вытягивания, от режима терморелаксации и т. д. С другой стороны, существенных различий в структуре полимеров, подвергнутых вытягиванию, термохимическим методом обнаружить не удалось [5]. Однако сильно вытянутые, и в особенности терморелаксированные, волокна часто теряют растворимость; в связи с этим говорить о равновесных величинах теплового эффекта уже нельзя из-за чрезвычайно замедленной кинетики растворения. Это обстоятельство послужило поводом для введения понятия кинетической характеристики теплот растворения, т. е. количества тепла, выделившегося за 10—15 мин. после начала растворения образца [6].

При детальном рассмотрении термохимических процессов, происходящих при набухании и растворении полимерных материалов, мы пришли к заключению, что для характеристики структуры полимера существенное

значение имеет скорость выделения тепла, особенно в начальной части кривой «количество тепла — время». Важность исследования кинетики тепловыделения в процессе различных химических реакций подчеркивалась неоднократно различными исследователями. В работах Кальва [7] вопросы термокинетики получили свое интересное экспериментальное воплощение.

Изменение структуры хлоринового и нитронового волокна в процессе формования

Стадия процесса	<i>G, кал/г·мин</i>	
	ПАН	ХПВХ
Исходный (переосажденный) полимер после сушки:		
при 20°	11,05	13,46
при 40°	9,64	10,73
при 60°	8,25	8,18
Волокно после осадительной ванны	4,21	12,28
Волокно после вытягивания на 150%	(4,05) ¹	12,96
То же, на 300%	3,49	—
» на 500%	1,21	—
Волокно после сушки при 80°	1,09	11,87

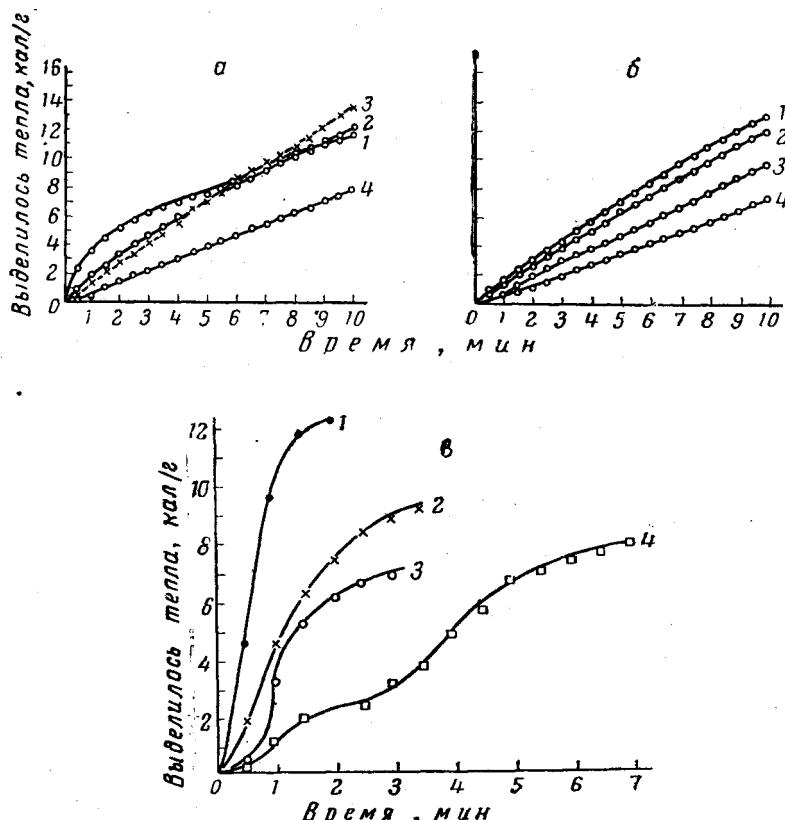
¹ Результат получен графической интерполяцией опытных данных рис. 1, в.

В нашей работе исследования проводили с применением изотермического калориметра. Подъем температуры определяли при помощи термометра Бекмана с точностью $\pm 0,001^\circ$. Тепловое значение калориметрической системы измеряли электрическим способом. Проведенная специальная оценка воспроизводимости результатов на основании 24 параллельных определений для 0,5; 0,75 и 1% вес. концентраций полимера показала, что отклонение отдельных измерений от их среднего значения не превышает 3,3% при подъеме температуры в калориметре на $0,1^\circ$. Вероятная ошибка отдельного измерения не превышала 4%.

Была изучена кинетика тепловыделения полиакрилонитрильного и перхлорвинильного волокон, подвергнутых различному вытягиванию, а также терморелаксированных в среде горячего воздуха и острого пара под давлением. Наряду с этим была исследована термокинетика растворений переосажденных и высущенных под вакуумом при 20° исходных полимеров — полиакрилонитрила (ПАН) и перхлорвинила (ХПВХ). Растворение ПАН проводили в диметилформамиде (ДМФ), а ХПВХ — в циклогексаноне (ЦГ). Проводили не менее трех параллельных опытов при 25° ($\pm 0,02^\circ$).

На рис. 1, а, б, в и в таблице приведены полученные экспериментальные данные. Сильно вытянутые волокна, равно как и терморелаксированные (при продолжительности опыта 7—12 мин), растворяются неполностью. Из приведенных данных явствует, что чем сильнее вытянуто волокно, чем выше температура терморелаксации, тем скорость тепловыделения меньше. Очевидно, что характеристикой плотности структуры полимера может явиться величина угла наклона начальной части кинетической кривой тепловыделения. Иными словами, по интенсивности теплового потока, возникающего при диффузии растворителя внутрь полимерного материала, можно судить о плотности структуры испытуемого вещества. Эту величину целесообразно определить как коэффициент интенсивности тепловыделения или, сокращенно, как «коэффициент тепловыделения». Обозначим эту величину через *G*. В отличие от величины равновесной теплоты растворения, имеющей размерность работы, *G* имеет размерность мощ-

ности (кал/г·мин). Для примера приведем данные, полученные при изучении предлагаемым методом изменений структуры хлоринового и нитронового волокна в процессе формования (см. таблицу).



Кинетика тепловыделения при набухании в диметилформамиде полиакрилонитрильного волокна: а — терморелаксированного в среде острого пара под давлением; б — то же в среде горячего воздуха; в — подвергнутого различной степени вытягивания:

а: 1 — давление пара 1 атм (100°); 2 — 2 атм (120°); 3—5 атм (150°); 4—9 атм (175°); б: 1 — 100°; 2 — 120°; 3 — 150°; 4 — 175°; в: 1 — полимер, пересаженный и высушенный в вакууме при 20°; 2 — не вытянутое волокно (после осадительной ванны); 3 — волокно, вытянутое на 300%; 4 — то же, на 500%

В заключение считаем необходимым выразить свою признательность Т. М. Казачковой и Н. В. Капице за участие в получении экспериментальных данных.

Выводы

1. Изучена кинетика тепловыделения в процессе растворения и набухания карбоцепных волокон различной структуры.

2. Предложен способ оценки структурных свойств полимерных материалов, основанный на определении «коэффициента тепловыделения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Э. Геллер, Химия и технология хлоринового волокна, Гизлегпром, 1958.
2. С. П. Матвеева, Б. Э. Геллер, А. Б. Пакшвер, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. техн., 1958, 553.
3. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1075, 1202, 1956.
4. З. А. Роговин, З. А. Зазулина, Коллоидн. ж., 17, 343, 1955.
5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг. Высокомолек. соед., 1, 201, 1959.
6. Л. И. Покровский, Автореферат диссертации, 1959.
7. Э. Кальвэ, Ж. физ. химии, 33, 1161, 1959.

THERMOCHEMICAL ASSESSMENT OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

B. E. Geller

Summary

A method for assessing the structural properties of polymeric materials has been proposed, based on the rate of evolution of heat during swelling of the high molecular compounds. It has been found that the intensity of the heat flux arising on diffusion of the solvent into the material may serve as characteristic of the structural density. This new characteristic of the density of the molecular structure has been termed «the coefficient of heat evolution I». The molecular structure density characteristics of carbon-chain fibers prepared have been presented.