

УДК 678.01:53+678.745

**О ТЕПЛОТАХ ОСАЖДЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

М. П. Зверев, А. Н. Бараш, П. И. Зубов

Ранее [1] было установлено, что растворение полимеров в разных по своей химической природе растворителях сопровождается изменением конформации макромолекул и связанным с этим изменением числа межмолекулярных и внутримолекулярных связей. Тепловой эффект растворения в этом случае определяется уравнением:

$$Q = -\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} + 2\varepsilon_{21} + \varepsilon'_{22}, \quad (1)$$

где ε_{11} , ε_{22} , ε_{21} , ε'_{22} — энергия взаимодействия молекул растворителя, молекул полимера, молекул растворителя с молекулами полимера и энергия вновь образующихся локальных связей между звенями макромолекул в среде растворителя. Естественно предположить, что образование различного числа межмолекулярных и внутримолекулярных связей в полимерах будет наблюдаться не только при растворении их, но также и при осаждении (коагуляции) растворов полимеров осадителями различного состава.

Для подтверждения этого предположения поставлена настоящая работа, в которой приведены экспериментальные данные о теплотах осаждения растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфоксида (ДМСО) в различные по своему составу осадители. Состав осадителя изменялся путем добавления к воде различного количества растворителя. Теплоты осаждения растворов ПАН и дипольные моменты растворителей определяли по методике, описанной ранее [1, 2].

Данные об интегральных теплотах осаждения растворов ПАН в ДМФ и ДМСО, а также о теплотах смешения ДМФ и ДМСО с осадителями, имеющими различный состав, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что тепловой эффект осаждения растворов полимера в ДМФ и ДМСО снижается с увеличением содержания растворителя в осадителе вследствие снижения коагуляционной способности осадителя.

Данные о разности между теплотами осаждения (Q_2) и смешения (Q_1) от содержания в воде растворителя приведены на рисунке *. Эта зависимость позволяет рассматривать осаждение полимеров как процесс, связанный с изменением числа связей между молекулами полимера и растворителя и молекулами полимера, поскольку исключено взаимодействие молекул растворителя и осадителя. Действительно, тепловой эффект осаждения определяется алгебраической суммой:

$$Q_2 = -\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{21} - \varepsilon_{33} + 2\varepsilon_{31}, \quad (2)$$

где ε_{11} , ε_{22} , ε_{21} , ε_{33} , ε_{31} — энергия взаимодействия молекул растворителя, молекул полимера, молекул полимера с молекулами растворителя, молекул осадителя и молекул осадителя с молекулами растворителя.

* Расчет разности ($Q_2 - Q_1$) производили на 1 г растворителя.

Таблица 1

Теплоты осаждения растворов ПАН в ДМФ и ДМСО и теплоты смешения растворителей с осадителем, имеющим различный состав

Состав осадителя, вес. %		Теплота осаждения раствора ПАН в ДМФ (Q_2), кал/г растворителя	Теплота смешения системы ДМФ—осадитель (Q_1), кал/г ДМФ	Состав осадителя, вес. %		Теплота осаждения раствора ПАН в ДМСО (Q_2), кал/г растворителя	Теплота смешения системы ДМСО—осадитель (Q_1), кал/г ДМСО
ДМФ	вода			ДМСО	вода		
0,0	100,0	43,5	38,4	0,0	100,0	50,0	48,8
8,4	91,6	38,0	38,4	8,0	92,0	43,0	48,5
17,5	83,0	—	38,2	15,5	84,5	42,0	48,5
21,2	78,8	33,4	37,5	16,4	83,6	41,6	49,0
24,8	75,2	30,0	34,4	25,0	75,0	39,0	46,7
37,0	63,0	22,8	24,6	30,0	70,0	35,0	43,0
52,0	48,0	14,6	15,0	41,0	59,0	24,0	34,0
65,0	35,0	10,5	8,4	55,0	45,0	14,9	20,5
82,0	18,0	4,8	3,5	65,0	35,0	14,5	17,5
85,0	15,0	0,0	0,0	73,0	27,0	11,1	12,5
				83,0	17,0	5,3	27,0
				87,0	13,0	2,1	0,8
				90,0	10,0	0,0	0,0

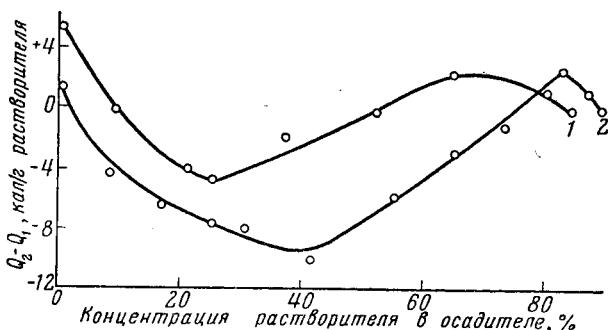
Теплота смешения определяется:

$$Q_1 = -\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33} + 2\varepsilon_{31}. \quad (3)$$

Из уравнения (2) и (3) получаем:

$$Q_2 - Q_1 = -2\varepsilon_{21} + \varepsilon_{22}. \quad (4)$$

Из приведенных на рисунке результатов видно, что разность между теплотами осаждения и смешения ($Q_2 - Q_1$) как диметилформамидных,



разность между теплотами осаждения и смешения растворов ПАН в ДМФ и ДМСО в зависимости от состава осадителя:

1 — система ПАН — ДМФ; 2 — система ПАН — ДМСО

так и диметилсульфоксидных растворов полимера снижается до определенного содержания растворителя в осадителе (примерно 25% ДМФ и 40% ДМСО). Выше указанных концентраций растворителя в осадителе наблюдается возрастание величины ($Q_2 - Q_1$), которое, по нашему мнению, обусловлено изменением конформации макромолекул ввиду уменьшения коагуляционной способности осадителя и связанным с этим увеличением числа связей между звеньями полимерной цепи. При этом величина ε_{22} в уравнении (4) возрастает.

Из приведенных на рисунке данных видно также, что разности ($Q_2 - Q_1$) больше для диметилформамидных растворов по сравнению с диметилсульфоксидными растворами полиакрилонитрила. Такое различие в величинах ($Q_2 - Q_1$) растворов ПАН в ДМФ и ДМСО обусловлено, по-видимому, большей энергией взаимодействия молекул полимера с молекулами ДМСО. Это подтверждается значениями дипольных моментов растворителей, характеристических вязкостей и теплот растворения полимера, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

**Теплоты растворения и характеристические вязкости
ПАН в ДМФ и ДМСО**

Наименование растворителя	Дипольный момент растворителя, дебаи	Теплота растворения, кал/г полимера	Характеристическая вязкость
Диметилформамид (ДМФ)	3,84	10,2	0,95
Диметилсульфоксид (ДМСО)	4,18	16,8	1,52

Наконец, из рисунка следует, что возрастание разности между теплотами осаждения и теплотами смешения растворов ПАН в ДМФ начинается при более низких концентрациях растворителя в осадителе по сравнению с растворами ПАН в ДМФ. Это связано с тем, что в растворе ДМФ макромолекулы имеют более свернутую конформацию и поэтому перераспределение связей в коагулированном полимере происходит при меньшем содержании растворителя в осадителе.

Различной конформацией макромолекул можно также объяснить смешение порога коагуляции диметилсульфоксидных растворов полимера относительно растворов ПАН в диметилформамиде.

Можно предположить, что на определяемую нами величину ($Q_2 - Q_1$) оказывает влияние теплота смачивания коагулированного полимера осадителем. Для исключения этого фактора были поставлены опыты по теплотам смачивания ПАН осадителями различного состава; данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Теплота смачивания полимера осадителями различного состава

Состав осадителя, вес. %		Теплота смачивания, кал/0,01 г полимера*	Состав осадителя, вес. %		Теплота смачивания, кал/0,01 г полимера*
вода	ДМФ		вода	ДМСО	
100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
91,9	9,1	0,0	82,1	17,9	0,0
79,0	21,0	0,0	77,0	23,0	0,0
62,8	37,2	0,0	69,0	31,0	0,011
50,6	49,4	0,017	58,0	42,0	0,022
43,0	57,0	0,045	28,0	72,0	0,063

* Расчет теплоты смачивания производился на 0,01 г полимера, потому что теплоту осаждения определяли для 1%-ного раствора.

Как видно из данных табл. 3, теплота смачивания полимера осадителем (Q_0), содержащим различные количества ДМФ и ДМСО, имеет положительные значения только при концентрации растворителей в воде выше 40 и 30% соответственно.

Однако в данном случае этот эффект, по сравнению с разностью между теплотами осаждения и смешения, незначителен и он практически не оказывает влияния на зависимость ($Q_2 - Q_1$) от состава осадителя.

Таким образом, анализируя экспериментальные данные о теплотах осаждения растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, можно заключить, что этот процесс, так же как и растворение полимеров, связан с образованием различного числа связей между звеньями полимерных цепей, причем образование различного числа связей зависит как от природы растворителя, так и от состава осадителя.

Считаем приятным долгом выразить благодарность Ю. И. Кокоревой за помощь при определении дипольных моментов растворителей.

Выводы

Разность между теплотами осаждения и смешения уменьшается при увеличении концентрации растворителя в осадителе до определенного содержания растворителя, а затем возрастает, что связано с увеличением числа связей между звеньями полимерных цепей.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, С. П. Ручинский, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 149, 128, 1963.
2. М. П. Зверев, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 22, 756, 1960.

THE HEAT OF PRECIPITATION OF POLYACRYLONITRILE FROM SOLUTION

M. P. Zverev, A. N. Barash, P. I. Zubov

S u m m a r y

The heat of precipitation of polyacrylonitrile by various precipitating agents from dimethylformamide and dimethylsulfoxide solutions has been determined. It has been shown that the heat of precipitation depends both on the chemical nature of the solvent and the composition of the precipitating agent. The difference between the heat of precipitation and mixing decreases on increasing the concentration of solvent in the precipitating agent until a certain concentration has been reached, following which the difference increases, due to the formation of additional bonds between the units of the polymer chains.