

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1965

УДК 678.01 : 53

### ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

*В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов*

Термографический метод исследования полимеров приобретает за последнее время существенное значение при решении ряда практических и научных задач [1—4].

По термографическим данным кривых нагревания и охлаждения, форма которых различна для кристаллических и аморфных полимеров, определяют способность вещества к фазовым превращениям, а также температурные интервалы и теплоты этих превращений.

Целью данной работы явилось термографическое изучение процессов нагревания и охлаждения ряда полимеров в зависимости от условий их получения и переработки.

При записывании термограмм применяли пирометр Курнакова ПК-55 с медно-константановыми термопарами. Скорость нагревания полимеров составляла 5—7 град/мин. В работе исследовали полимеры различного химического строения: полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливиниловый спирт (ПВС), поликаапронамид (ПКА), полиакрилонитрил (ПАН), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полипропилен (ПП). Во всех случаях при изучении процесса перехода полимера из твердого состояния в вязко-текущее образцы имели одинаковую толщину.

Величина среднего молекулярного веса ПЭТФ изменялась в интервале 11 500—30 000.

На рис. 1 приведена одна из полученных для данного полимера термограмм, а в табл. 1 — температурные интервалы эффектов, которые зафиксированы на термограммах.

Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, полимеру с большим молекулярным весом соответствует более широкий интервал области стеклования ( $t_1 - t_2$ ), более низкая начальная температура этого процесса, а также несколько меньшее значение соответствующей теплоты перехода в кристаллическое состояние.

На основании этих данных следует считать, что кинетика процессов кристаллизации в сравниваемых полимерах неодинакова и что в образцах с меньшим молекулярным весом процессы кристаллизации протекают быстрее.

ПВС исследовали в зависимости от способа полимеризации полимера и условий термообработки.

На рис. 2 приведена термограмма полимера лакового метода полимеризации. Все другие образцы полимера имели аналогичные термограммы, отличаясь только соответствующими температурными областями процессов, зафиксированных на термограммах. Следует особо подчеркнуть, что на термограмме данного полимера фиксируются обратимые эффекты, которые, видимо, связаны с фазовыми переходами, однако при этом истинного расплава полимера не образуется. Как будет показано ниже, то же самое наблюдается и в случае ПЭТФ.

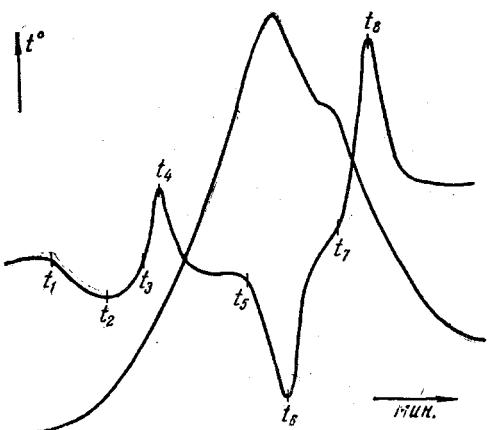


Рис. 1

Рис. 1. Термограмма ПЭТФ.

Температурные области:  $t_1 - t_2$  — стеклования,  $t_3 - t_4$  — зарождения центров кристаллизации,  $t_5 - t_6$  — плавления,  $t_7 - t_8$  — кристаллизации

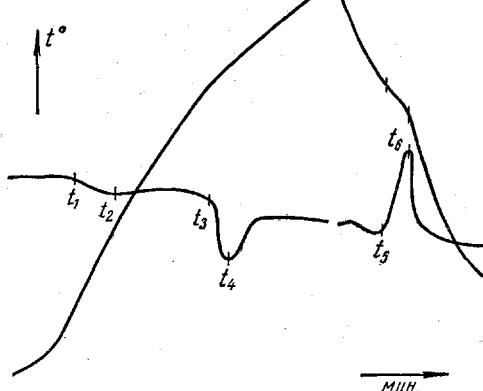


Рис. 2

Рис. 2. Термограмма ПВС.

Температурные области:  $t_1 - t_2$  — выделения летучего компонента,  $t_3 - t_4$  — перехода полимера в «расплав»,  $t_5 - t_6$  — температурная область кристаллизации

В табл. 2 приведены температурные интервалы «плавления» различных образцов ПВС.

Как видно из данных таблицы, температурная область перехода полимера в вязко-текущее состояние не является постоянной и несколько меняется в зависимости от способа получения полимера, что, видимо, связано с различной степенью регулярности молекул поливинилового спирта, полученного лаковым и бисерным способами полимеризации.

ПКА исследовали в зависимости от величины среднего молекулярного веса в интервале удельных вязкостей 0,268—1,080, а также в зависимости от условий обработки полимера. При этом сравнивали термограммы неори-

Таблица 1

Влияние молекулярного веса ПЭТФ на теплоту кристаллизации и температурную область переходов

Мол. вес полимера, тысяч	Температурная область стеклования, °C	Температурная область кристаллизации, °C	Теплота кристаллизации, ккал/г
11,5	65—95	220—210	7,6
16,0	60—93	218—212	6,8
22,0	51—95	220—207	6,3
29,7	52—93	220—203	5,6

Таблица 2

Влияние способа изготовления и обработки ПВС на область его «плавления»

Характеристика образца	Температурная область «плавления», °C
Лаковый полимер	206—216
Бисерный полимер	201—221
Изотропное волокно	206—218
Волокно, ориентированное при 230—235°	223—233

ентированного, ориентированного, переплавленного ориентированного образцов полимера\*.

Термограммы полиамида различного молекулярного веса показали, что повышение молекулярного веса сопровождается уменьшением площади пика в температурной области плавления полимера, т. е. уменьшением теплоты, которая необходима для разрушения исходной структуры полимера. Поэтому, так же как и в случае полиэфира, следует говорить о мень-

\* Образцы полимеров были изготовлены Э. В. Хант и Ю. К. Каганюк.

шей кристаллизуемости более высокомолекулярных образцов полимера. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Как было показано ранее, температурная область плавления полимера и соответствующая теплота меняются в зависимости от анизотропии образца [5]. Сравнение этих данных с данными для переплавленного ориентированного полимера показывает, что по своим свойствам этот полимер ближе к ориентированному, независимо от прохождения через стадию

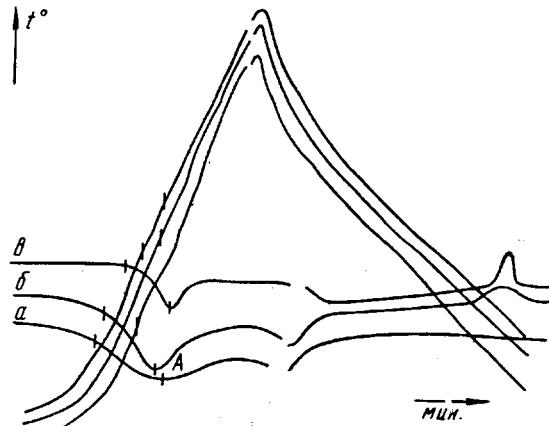


Рис. 3. Термограммы различных фракций ПП:  
а — аморфная, б — гептанорастворимая, в — изотактическая

двухкратного плавления. Это подтверждает описанное в литературе явление «памяти» структуры, особенности которой сохраняются в расплаве полимера.

ПП исследовали в зависимости от величины среднего молекулярного веса и фракционного состава. На рис. 3 приведены термограммы различных фракций полипропилена. Как и следовало ожидать, температурные области переходов этих фракций различны. При нагревании эфирорастворимой части происходит только постепенное размягчение в области температур 75—120° (пик А). Объяснение возможности выделения или затраты

Таблица 3

Влияние молекулярного веса ПКА на процесс кристаллизации

Вязкость полимера	Теплота перехода, кал/г	Температурная область кристаллизации, °С
0,69	12,07	180—192
0,86	11,31	179—189
1,08	10,18	172—189

Таблица 4

Температурные интервалы области плавления ПП

Характеристика образца ПП	Область плавления, °С
Нефракционированный, $M = 38\ 000$	130—150
То же, $M = 183\ 000$	145—160
Фракционированный	152—165
Гептанорастворимая часть	125—140
Эфирорастворимая часть	Области плавления нет

скрытой теплоты без фазового превращения нами приводилось ранее при аналогичных исследованиях двух структурных модификаций поликаапримида и ряда других полимеров [5].

В отличие от многих других полимеров, ПП кристаллизуется в сравнительно узком интервале температур 3—5°, что является следствием его стереорегулярности. По мере повышения молекулярного веса полимера происходит сужение температурного интервала плавления. В табл. 4 приведены данные, полученные из термограмм полипропилена.

ПАН исследовали в виде порошкообразного полимера и волокна. Криевые нагревания полиакрилонитрила независимо от способа его подготовки показывают наличие очень размытого эндотермического эффекта, что показано на рис. 4. Эффект этот необратим. В случае нагревания высокоориентированных волокон из ПАН на термограммах также не фиксируются обратимые эффекты, что явилось основанием рассматривать полиакрилонитрил как аморфный полимер.

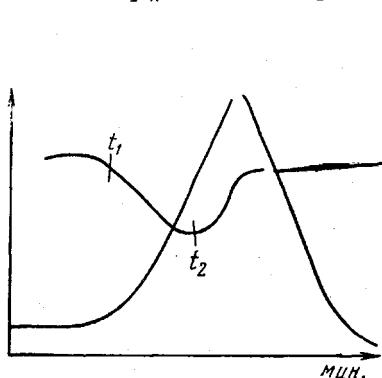


Рис. 4

Рис. 4. Типичная термограмма аморфного полимера на примере ПАН  
 $t_1 - t_2$  — температурная область размягчения полимера

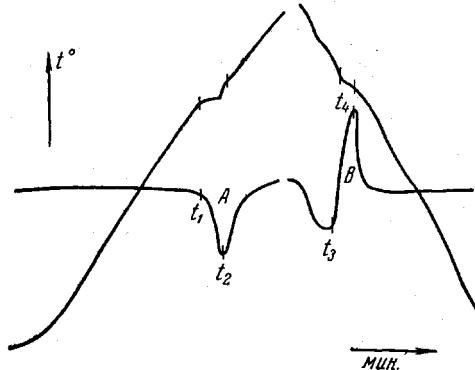


Рис. 5

Рис. 5. Типичная термограмма кристаллического полимера на примере ПТФЭ:  
 $t_1 - t_2$  — температурный интервал «плавления»,  $t_3 - t_4$  — то же, кристаллизации

При записывании термограмм ПТФЭ было установлено (рис. 5), что нагревание и охлаждение образцов сопровождаются поглощением (пик А) и выделением (пик В) тепла за счет плавления и кристаллизации полимера. Температурные интервалы начала и конца фиксируемых эффектов ( $t_1 - t_2$  и  $t_3 - t_4$ ) очень узки и составляют всего 3–5°. Видимо, это связано со специфичностью структуры данного полимера, которая, как известно, уподобляется структуре металлов.

#### Выводы

- Показано, что повышение молекулярного веса полимера способствует замедлению процессов кристаллизации.
- Установлено, что при нагревании и охлаждении ПВС и ПЭТФ протекают фазовые переходы без видимого превращения полимеров в расплавленное состояние.
- Показано, что ПВС различных методов полимеризации имеет неодинаковую температуру перехода в вязко-текущее состояние, что, по-видимому, является следствием различий в стереорегулярности молекул этих образцов полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
12 II 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

- J. Keavney, J. Appl. Polymer Sci., 3, 47, 1960; P. Ke, J. Appl. Polymer Sci., 4, 624, 1960.
- H. Anderson, Analyt. Chem., 32, 1592, 1960.
- P. Ke, J. Polymer Sci., 42, 15, 1960.
- I. Masakazi, J. Polymer Sci., 1, 2697, 1963.
- В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 20, 38, 1958.

## **DIFFERENTIAL-THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS AND FIBERS**

*V. O. Gorbacheva, N. V. Mikhailov*

### **Summary**

The application of the differential-thermal method in the study of the crystallizability of a number of polymers depending on their conditions of preparation and thermal treatment has been described. The method allows the characteristic of the initial state of the polymer to be determined and to define the region of phase transitions, as well as provides data necessary for establishing the temperatures and conditions of treatment of polymers, fibers, films and other articles. The method described turned out to be sensitive to changes in the crystallizability of the specimen; as was established on comparing the heats of transition of polyamides and polyesters of varying molecular weight. By this means it was shown that polymers of high molecular weight are less crystalline and are capable of undergoing structural amorphization.