

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РАЗМЯГЧЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Т. В. Коротаева, В. А. Холлер, П. В. Козлов

Задача настоящего калориметрического исследования — определение тепловых эффектов, наблюдаемых в процессе нагревания полиэтилентерефталата при переходе его из стеклообразного в высокоэластичное состояние (в процессе размягчения) и их высокоэластичного в кристаллическое (в процессе кристаллизации).

В качестве объекта исследования был взят полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в виде стеклообразной, изотропной прозрачной пленки, полученной формированием на полу-производственной установке в НИИХИММАШе из расплава, нагретого до 280° и затем охлажденного при 70°. Молекулярный вес оценивали по определению удельной вязкости в метакрезоле. Рассчитанный молекулярный вес по формуле $[\eta] = 1,27 \cdot 10^{-4} M^{0,58}$, найден равным 20 000.

Так как тепловые эффекты, подлежащие исследованию, весьма малы, то для их определения был применен дифференциальный микрокалориметр типа Кальве, позволяющий измерять подобные величины с достаточной для наших целей точностью и при длительном протекании процессов.

Конструкция используемого прибора, предназначенного для работы при повышенных температурах, принципиально не отличается от изложенной [1].

Отметим некоторые особенности прибора. Центральный блок (в нашем случае с диаметром, равным 20 см), прилегающие к нему конусы и патроны для калориметрических элементов были изготовлены из дюралюминия. Многослойные термобатареи готовили из платино-родиевых (с 10% родия) и золото-палладиевых (с 40% палладия) проволок с диаметром 0,2 мм; проволоки сваривали вольтовой дугой. Детекторные термобатареи содержали по 48 пар спаев, термобатареи для получения эффекта Пельтье по 16 пар. Эффект Пельтье был использован для определения температурного коэффициента теплоэлектродвижущей силы (ТЭДС) термобатарей и для выравнивания температур в калориметрических элементах до начала опыта. В качестве рабочих калориметрических камер, в которые помещали исследуемые вещества, применяли стеклянные пробирки с наружным диаметром 13 мм, плотно входящие в дюралевые калориметрические патроны. Измерение ТЭДС, возникающих в детекторных термобатареях, производили при помощи низкоомного потенциометра ПМС-48 и зеркального гальванометра М 21/4. Калориметрическая установка, включающая блок в конусы, была заключена внутрь электрической печи, которая нагревала прибор до заданной температуры.

Температуру калориметрической установки измеряли при помощи платинового термометра сопротивления, намотанного на боковой поверхности центрального блока. Измерение сопротивления платинового термометра производили при помощи моста Уитстона МВЛ-47 и французского гальванометра фирмы Verisplot.

Для определения констант прибора были использованы электрические нагреватели, смонтированные в калориметрические элементы.

Калибровочные опыты и расчеты производили по указаниям, приведенным в [1, 2].

В табл. 1 даны константы калориметра, определенные при различных температурах (от 80 до 180°).

Для определения тепловых эффектов размягчения и кристаллизации полиэтилентерефталата применяли метод смещения, используемый при определении средней теплоемкости и теплот фазовых превращений. Обычно навеску исследуемого образца, выдержанную при заданной температуре, вводят в камеру калориметра, находящегося при постоянной комнатной температуре. В настоящей же работе начальная температура исследуемого образца была всегда одна и та же (25°), а температура калориметра была различной (от 80 до 180°).

Навески ПЭТФ (~ 0,6 г) отвечивали в виде стружек и завертывали во взвешенную алюминиевую фольгу.

Калориметрические опыты производили двояко.

а. В рабочую камеру дифференциального микрокалориметра сначала вводили навеску исходного аморфного образца ПЭТФ, а затем по окончании опыта в калориметр вводили ту же навеску после ее охлаждения до 25°. Закристаллизованный образец претерпевает только нагревание, в то время как в аморфном образце при нагревании происходят процессы размягчения и кристаллизации. Тепловой эффект процесса (одного или суммы двух) определяли из результатов двух опытов по разности.

б. В обе камеры дифференциального калориметра вводили одновременно одинаковые навески ПЭТФ: в рабочую — навеску аморфного, в камеру-свидетель — закристаллизованного образцов. Термограммы, полученные в таких опытах, давали пред-

Таблица 1

Константы калориметрических элементов в зависимости от температуры опыта

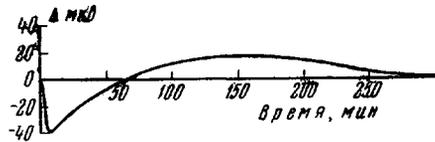
Калориметрический элемент 2					Калориметрический элемент 1
температура, °C	коэффициент теплообмена, P		константа времени τ, мин	значение градиуса, мкс/град	P, кал/моль/мин
	кал/мкс/мин	ватт/мм шкалы			
80	0,001160	$8,07 \cdot 10^{-6}$	—	1045	0,001162
100	0,001210	$8,4 \cdot 10^{-6}$	26	1075	0,001210
140	0,001298	$9,0 \cdot 10^{-6}$	21	1135	0,001310
180	0,001400	$9,7 \cdot 10^{-6}$	—	1195	—

ставление о последовательном протекании в рабочей камере калориметра двух процессов; вначале эндотермического (размягчения) затем экзотермического (кристаллизации).

Из рассмотрения полученных термограмм и выполнения соответствующих расчетов вытекает, что при 82 и 88° обнаруживается только эндотермический тепловой эффект размягчения. Выше 88° отмечается и экзотермический тепловой эффект кристаллизации.

Для изолированного рассмотрения тепловых эффектов кристаллизации и размягчения служит термограмма, полученная при 96° методом одновременного введения в калориметр образцов полимера (рис. 1). При 96°

Рис. 1. Термограмма, полученная при 96° методом одновременного введения в калориметрические камеры образцов полиэтилентерефталата: в рабочую камеру — аморфного, в камеру-свидетель — закристаллизованного образцов



тепловой эффект размягчения равен $-2,72$ кал/г*, а кристаллизации — $4,52$ кал/г. Следовательно, суммарный тепловой эффект при 96° соответствует $1,80$ кал/г. Термограммы, полученные при более высоких температурах, использовали лишь для расчетов суммарного теплового эффекта, а величина теплового эффекта размягчения, равная $-2,72$ кал/г, входила как постоянное слагаемое в общий эффект.

Суммарный тепловой эффект при более высоких температурах, как и при 96°, представляем как алгебраическую сумму:

$$Q_{\text{сумм}} = -2,72 + Q_{\text{кристал}}$$

Так, суммарный тепловой эффект при 100° определен равным $3,35$ кал/г, тепловой эффект кристаллизации $-3,35 - (-2,72) = 6,07$ кал/г.

На рис. 2 дана кривая суммарного теплового эффекта, которая пересекает ось абсцисс при 94,5°. Это означает, что при 94,5° отрицательная величина теплового эффекта размягчения и положительная величина теплового эффекта кристаллизации равны друг другу по абсолютной величине. Теплота размягчения при 94,5° определяется по кривой 2 (рис. 2), равной $-2,6$ кал/г. Отсюда тепловой эффект кристаллизации при 94,5° определяется равным $-2,6$ кал/г.

Мы полагаем, что при температурах выше 96° размягчение следует считать законченным, и величину $-2,72$ кал/г считаем теплотой размягчения. Это заключение подтверждается также и тем, что $\Delta Q / \Delta T$ при температурах, близких к 96°, стремится к нулю (кривая 3).

В табл. 2 приводится сводка экспериментальных результатов, полученных при различных температурах (от 82 до 180°), а на рис. 2, кроме сум-

* $-2,72$ кал/г получилось и при других температурах вблизи 96°.

Сводка экспериментальных результатов, полученных при нагревании полиэтилентерефталата от 25 до 82—180°

Температура опыта, °C	Суммарный тепловой эффект, кал/г	Теплота размягчения, кал/г	Теплота кристаллизации, кал/г	Число опытов	Средняя ошибка		Введение в калориметр образцов полимера
					кал/г	%	
82	-1,23	-1,23	0	3	0,07	5	Последовательное То же
88	-2,05	-2,05	0	3	0,03	2,9	
94, 5	0	-2,6*	2,6*	—	—	—	—
96	1,80	-2,72	4,52	3	0,07	2,5	Одновременное Последовательное
100	3,22 } ср. 3,35	-2,72	5,94 } ср. 6,07	3	0,17	3	
100	3,48 } 3,35	-2,72	6,20 } ср. 6,07	8	0,11	1,8	Одновременное Последовательное
140	4,30	-2,72	7,02	3	0,10	2	
180	6,57	-2,72	9,29	3	0,17	3	То же

* Рассчитано из рис. 2.

марного теплового эффекта в зависимости от температуры, приведены следующие кривые: кривая 2 — теплота размягчения в зависимости от температуры, кривая 4 — теплота кристаллизации в зависимости от температуры.

На этом же рисунке приведены и кривые 3 и 5, которые наглядно показывают, что процесс размягчения и процесс кристаллизации полностью протекают в исследованном интервале температур.

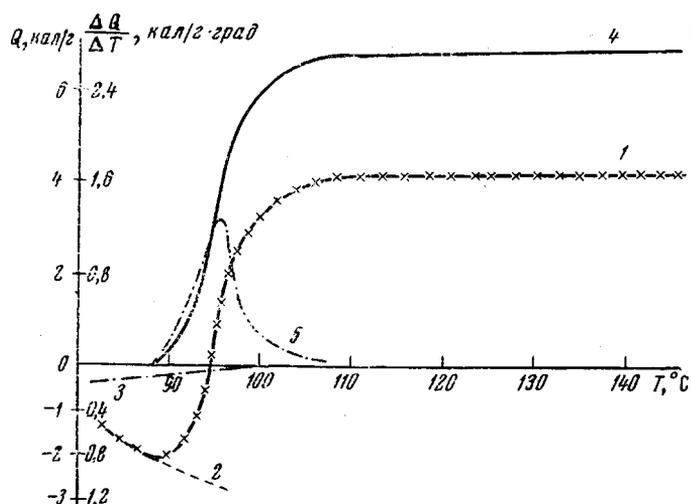


Рис. 2. Зависимость тепловых эффектов от температуры:

1 — суммарный тепловой эффект; 2, 4 — тепловой эффект, связанный с размягчением (2) и кристаллизацией (4); 3, 5 — $\Delta Q/\Delta T$ в процессе размягчения (3) и кристаллизации (5)

Увеличение теплового эффекта с повышением температуры объясняется увеличением количества кристаллической фазы при нагревании. Для каждой данной температуры кристаллизация не проходит до конца из-за кинетических трудностей, и тепловой эффект характеризует степень завершенности процесса кристаллизации при данной температуре.

Выводы

1. Для изучения тепловых эффектов размягчения и кристаллизации полиэтилентерефталата использован дифференциальный микрокалориметр типа Кальве.

2. Показано, что оба изучаемых процесса (размягчение и кристаллизация) происходят в интервале температур; первый — с поглощением тепла, второй — с выделением.

3. Теплота, поглощаемая при размягчении, при 82° равна $1,23 \pm 0,17$ кал/г; при 88° — $2,05 \pm 0,06$ кал/г; при 96° — $2,72 \pm 0,07$ кал/г.

4. Вслед за эндотермическим эффектом размягчения наблюдается экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией полиэтилентерефталата, равный при 100° $6,07 \pm 0,14$ кал/г; при 140° — $7,02 \pm 0,10$ кал/г; при 180° — $9,29 \pm 0,17$ кал/г.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Всесоюзный институт
химико-фотографической
промышленности

Поступила в редакцию
18 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Кальве, А. Праг, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во Московского гос. ун-та, 1954.

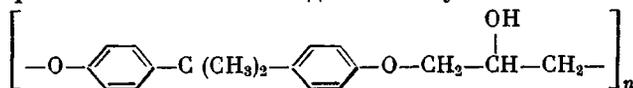
УДК 678.674:541.515

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В МЕХАНИЧЕСКИ РАЗРУШЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ

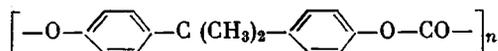
*В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский,
В. В. Баптизманский*

Настоящая работа является продолжением исследований [1, 3], имевших целью определение мест разрыва молекул гетероцепных полимеров, подвергнутых механическому разрушению. Экспериментальное определение относительно слабых химических связей в макромолекулах сложного строения, представляющее несомненный интерес для физики прочности полимеров, возможно путем регистрации и анализа спектров ЭПР первичных «механических» свободных макрорадикалов. Таким путем были указаны места разрыва макромолекул в полиамидах [1], простых полиэфирах [2] и полиэфирсах [3].

В данной работе объектами исследования служили полиэпоксид



и поликарбонат



Для регистрации первичных свободных радикалов опыты проводили при низких температурах. Полимеры разрушали либо фрезерованием в среде жидкого азота, либо в предварительно вакуумированной стеклянной вибрационной мельнице, охлаждаемой жидким азотом. Конструкция применявшейся мельницы подобна описанной в [4]. Спектр ЭПР в виде первых производных линий поглощения регистрировали радиоспектрометром трехсантиметрового диапазона РЭ 1301 при 77° К.

Зарегистрированные спектры механических свободных радикалов показаны на рисунке.

Обращает на себя внимание подобие спектров радикалов в стружках обоих полимеров; отличие состоит только в разной интенсивности отдель-