

УДК 541(64+11+18.054)

**О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПРИМЕНЕНИЯ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ
ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

H. B. Михайлов, I. M. Заграевская

В водных дисперсиях полиуретана, полученных механическим диспергированием в присутствии поверхностно-активных веществ, а также в системе из полиуретана и полиакрилонитрила, полученной смешением растворов указанных полимеров в диметилформамиде, установлено с помощью адиабатической калориметрии наличие поверхностного взаимодействия между компонентами обеих систем, доказываемое отклонением от аддитивности кривых термодинамических характеристик (теплота растворения – состав).

Помимо известных методов формования волокон и пленок из растворов и расплавов в последние годы разрабатывается новый, коллоидно-дисперсионный метод формования [1], основанный на получении и переработке водных дисперсий полимеров. Достижения современной структурной химии полимеров позволяют прийти к выводу, что размеры коллоидных частиц полимеров в водных дисперсиях соизмеримы с надмолекулярными структурными образованиями полимеров в конденсированном состоянии [2].

Из общих соображений о совместимости полимеров на надмолекулярном уровне [3] вытекает возможность получения изделий из разнородных, термодинамически несовместимых, но имеющих близкие по форме и размерам надмолекулярные структурные элементы полимеров.

Для подхода к изучению взаимодействия в таких структурно-гетерогенных системах мы обратились к термохимическому методу.

Как известно, в ряде случаев оценка совместимости двух полимеров ведется по отклонению от аддитивности кривой состав – свойство. В данном случае вопрос ставится так: имеют ли место отклонения от аддитивности таких свойств, как теплота растворения, теплоемкость и другие термодинамические характеристики в системах исходные полимеры – дисперсия полимеров – пленки (волокна) и поскольку они велики.

В работе [4] была показана структурная совместимость таких смесей полимеров, как ацетатцеллюлоза и хлорированный поливинилхлорид. В работе [5] термографическим методом на кривой C_p/T было обнаружено наличие третьего пика, который интерпретировался авторами как образование третьей фазы в системе полистирол – СКС-85.

Была сделана попытка объяснить природу взаимодействия в водных дисперсиях полимеров нахождением величины заряда частиц в дисперсиях. Однако в [6] было показано, что заряд частиц дисперсий очень мал.

В данной работе осуществлена попытка подойти к проблеме взаимодействия через энергетическую характеристику величины взаимодействия стабилизатора с полимером в дисперсиях, которую может дать только термохимический метод.

В качестве объектов исследования были использованы 20%-ные дисперсии полиуретанов на основе поликапролактондиола, дифенилметандиизоцианата с 1,4-бу-

тандиолом (ПУ-1) и полиуретаны на основе полиоксипропиленгликоля, дифенилметандиизоцианата и гидразингидрата (ПУ-2).

Дисперсии были получены механическим диспергированием в присутствии стабилизатора – диэтиламмонийной соли сополимера стирола и малеинового ангидрида, который мы будем впоследствии называть стиромалом.

Исследования проводили с помощью метода адиабатической калориметрии, позволяющего измерять тепловые эффекты с точностью до 0,01 кал, а также вести опыты, продолжительные по времени.

Были определены последовательно теплоты растворения в ДМФА исходного образца ПУ-1, его пленки, полученной при 20° из 20%-ной дисперсии, и чистого стиромала, которые оказались равными 2,95; 1,89; 4,31 кал/г соответственно.

Зная количество полимера и стиромала в образце пленки и соблюдая условие, при котором навеска полимера во много раз меньше веса растворителя, можно составить тепловой баланс системы ПУ – стиромаль, применяя термохимическое уравнение Гесса, исходя из независимости теплового эффекта от пути его растворения. Как известно по закону Гесса, суммарный тепловой эффект растворения в ДМФА пленки ПУ-1, полученной из дисперсии, должен быть равен сумме тепловых эффектов растворения каждого из компонентов, составляющих пленку в том же растворителе, за вычетом теплоты взаимодействия между этими компонентами в пленке

$$X \cdot Q_1 + Y \cdot Q_2 - Q_4 = 100 \cdot Q_3, \quad (1)$$

где X и Y – содержания полимера и стабилизатора в пленке, %; Q_1 , Q_2 , и Q_3 – теплоты растворения в ДМФА исходного полимера, стиромала и пленки ПУ-1, полученной из 20%-ной водной дисперсии соответственно; Q_4 – величина, характеризующая поверхностное взаимодействие стиромала с коллоидными частицами полимеров пленки.

Количество стиромала в пленке ПУ-1 может быть рассчитано по заданному соотношению исходных компонентов, взятых при получении дисперсии. При получении дисперсии на 40 г полимера ПУ-1 приходится 150 см³ 8%-ного раствора стиромала. Отсюда количество стиромала от общей загрузки полимера ПУ-1 составляет 30%.

Подставляя в уравнение (1) данные для ПУ-1 и рассчитанные только что процентные соотношения полимера и стабилизатора в пленке, находим значение Q_4 : 70% · 2,95 + 30% · 4,31 – Q_4 = 100% · 1,89. Отсюда следует, что $Q_4 = 1,57$ кал, что по смыслу уравнения относится к 1 г смеси полимера и стиромала в соотношении, соответствующем составу пленки. Как видим, величина $Q_4 \neq 0$.

Однако метод расчета количества стиромала в пленке по загрузке может давать погрешности за счет частичной потери загружаемых компонентов дисперсии на вальцах при получении дисперсии. В связи с этим в опытах с дисперсией и пленкой ПУ-2 количество стиромала в пленке определялось непосредственно через отмывку образца пленки водным раствором электролита.

Проверочными опытами было показано, что отмывка пленок ПУ от стиромала водным раствором электролита при прочих равных условиях проходит более полно, чем чистой водой.

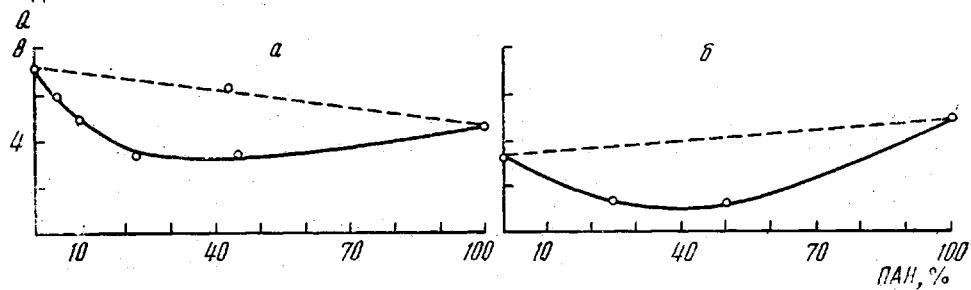
Пленка ПУ-2, полученная из 20%-ной водной дисперсии при 20°, обрабатывалась 10%-ным раствором соляной кислоты в течение 6 час. при 60° с последующей экстракцией электролита водой, контролируемой на отсутствие ионов хлора. Количество стиромала в пленке определяли по убыли веса пленки после обработки ее раствором электролита. Качество отмычки контролировали калориметрически по сопоставлению теплот растворения в ДМФА исходного образца и пленки, из которой удален стабилизатор.

Были определены теплоты растворения в ДМФА исходного образца ПУ-2 и его пленки, полученной из 20%-ной водной дисперсии и отмытой от стиромала. Совпадение значений указанных теплот растворения сви-

действует о полноте отмычки пленки (разница в значениях теплот находитя в пределах ошибки калориметрического опыта).

Теплоты растворения в ДМФА исходного ПУ-2 и его пленки, отмытой от стиромаля, составляют 7,38 и 7,36 кал/г соответственно.

Количество стиромаля в пленке ПУ-2, полученной из 20%-ной водной дисперсии, рассчитанное по загрузке, а также определенное экспериментально путем отмычки пленок от стиромаля, составляет 40 и 43% соответственно. Расчет количества стиромаля в пленке ПУ-2 по загрузке был произведен аналогично ПУ-1.



Зависимость теплоты растворения Q (кал/г сухого остатка) в ДМФА пленок ПУ-2 от содержания стабилизатора при 22°: *а* – стиромаль, *б* – ПАН

Для оценки величины поверхностного взаимодействия Q_4 между стиромалем и коллоидными частицами полимера ПУ-2 в пленке были определены теплоты растворения в ДМФА пленки, полученной из 20%-ной водной дисперсии при 20°, и стиромаля.

Теплоты растворения в ДМФА исходного ПУ-2, его пленки, полученной из 20%-ной дисперсии и стиромаля, составляют 7,38; 4,4; 4,31 кал/г соответственно.

Разное значение теплот растворения исходных образцов ПУ-1 и ПУ-2 может быть объяснено разной химической структурой исследуемых полимеров.

Подставляя в уравнение (1) данные для образцов ПУ-2 и его пленки, полученной из 20%-ной дисперсии стиромаля, находим значение величины Q_4 : 57% · 7,38 + 43% · 4,31 – Q_4 = 100% · 4,4. Отсюда Q_4 = 1,74 кал.

Из этого следует, что содержание стабилизатора в пленках можно регулировать, обрабатывая пленку водой или водным раствором электролита при различной температуре и времени обработки.

Количество стиромаля в пленках во всех случаях определяли описанным выше методом отмычки пленок стиромаля раствором соляной кислоты в течение различного времени.

На рисунке, *а* представлена зависимость Q в ДМФА пленок ПУ-2 от содержания стиромаля; пунктир – аддитивная прямая зависимости теплового эффекта растворения от состава. Экспериментальная точка на этой прямой получена при растворении в ДМФА механической смеси ПУ-2 и стиромаля указанного состава.

Нами была также изучена структуро-гетерогенная система, представленная смешанными пленками, состоящими из ПУ-2 и полиакрилонитрила (ПАН). Пленки были получены смешением растворов каждого из полимеров в ДМФА в различных количественных соотношениях при 20°.

На рисунке, *б* представлена зависимость Q в ДМФА пленок ПУ-2 от содержания в них ПАН.

Таким образом, из всей совокупности экспериментальных данных следует, что в пленках, состоящих из ПУ и стиромаля, наблюдается поверхностное взаимодействие между указанными компонентами. Величина этого взаимодействия определяется природой полимера (в данном случае ПУ).

Смешанные пленки, полученные из ПУ и ПАН смешением растворов

каждого из полимеров в ДМФА, на кривой теплота растворения — состав обнаруживают отклонение от аддитивности, что свидетельствует о наличии поверхностного взаимодействия между компонентами пленки.

Отрицательные отклонения на кривых рисунка указывает на увеличение плотности в исследуемых системах при образовании пленок.

Так как пленки, исследуемые нами, получены из водных дисперсий полимеров простым испарением растворителя при комнатной температуре, все выводы, сделанные нами относительно наличия поверхностного взаимодействия между полимером и стиромалем в пленках, имеют прямое отношение к взаимодействию между коллоидными частицами полимера и стиромаля в исследуемых нами водных дисперсиях.

Возможность отмычки стиромала вплоть до полного удаления его с поверхности коллоидных частиц полимера в дисперсии и пленке, а также близость величин теплот взаимодействия Q_4 , найденных для разных образцов ПУ в пленках, свидетельствуют о том, что это взаимодействие поверхностное, типа ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия.

Из равенства теплот растворения исходного полимера и полимера в дисперсии, отмытого от стабилизатора, следует, что при диспергировании полимера данным методом не происходит изменения молекулярного веса полимера.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
29 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Б. Л. Хавкина, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 112.
2. Б. Л. Хавкина, Диссертация, 1967.
3. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1968.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404, 1959.
5. А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 574, 1970.
6. Н. В. Михайлов, Б. Л. Хавкина, Т. А. Шарая, Колloidн. ж., 30, 90, 1968.