

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.54

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Якунин Н. А., Баранов А. В., Морыганов А. П., Мельников Б. Н.

На основании изучения взаимосвязи динамики процессов тепловыделения с физическим состоянием полимеров при их сольватации разработана методика определения температуры перехода полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое по кинетическим данным калориметрических измерений. Сущность методики — в определении продолжительности процессов тепловыделения в исследуемом температурном интервале и выявлении температуры стеклования сольвированного полимера по перегибу на температурной зависимости этого параметра. Полученные таким образом значения температур стеклования триадетатных нитей в бензиловом и бутиловом спиртах (соответственно 321 и 346 К), а также хлопковой целлюлозы в диметилформамиде (338 К) хорошо согласуются с данными термомеханического метода.

При проведении многих процессов переработки полимерных материалов, протекающих в условиях контакта и сорбционного равновесия полимеров с жидкими средами, необходим перевод их в высокоэластическое состояние [1]. Поэтому знание величин температур стеклования полимеров в жидких пластифицирующих средах и разработка новых методов ее определения имеют важное практическое значение.

Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи физического состояния полимеров при их сольватации растворителями с динамикой процессов тепловыделения и разработке методики определения температуры перехода полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое по кинетическим данным калориметрических измерений при различных температурах.

Объектами исследования служили комплексные нити из ТАЦ, предварительно очищенные обработкой в растворе моющего препарата и подвергнутые экстракции четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета, и стандартная хлопковая целлюлоза, полученная по методу Корея и Грея [2]. В качестве растворителей использовали ДМФА, бутиловый и бензиловый спирты, очищенные по известным методикам [3] и тщательно обезвоженные.

Термомеханический анализ ТАЦ-нитей в среде изученных спиртов проводили на видоизмененных весах Каргина при скорости нагревания 5 град/мин.

Термокинетические кривые набухания полимеров в среде растворителей снимали в высокочувствительном адиабатическом калориметре с автоматической регистрацией изменения температуры, конструкция которого близка к описанной ранее [4]. Точность поддержания температуры в термостатирующей оболочке калориметра увеличена до $3 \cdot 10^{-4}$ градуса за счет применения схемы бесконтактного регулирования на базе регуляторов РП2-СЗ [5].

По термокинетическим кривым находили тепловой эффект набухания и продолжительность процесса тепловыделения, за которую принимали время главного периода калориметрических опытов.

При кинетических измерениях поправку на инерционность калориметра определяли с помощью электронагревания. Снимали зависимость экспериментальной величины подъема температуры от скорости подачи тепла в систему и сравнивали с теоретически рассчитанной кривой. $\kappa_{\text{п}} = (dT/dt)_T / (dT/dt)_0$. При отсутствии теплообмена и практических изотермических условиях проведения процессов набухания (величина подъема температуры в опытах составляла 0,03–0,05°) поправочный коэффициент учитывает в основном теплофизические свойства изучаемой среды и влияние на них температуры. Различия в значениях $(dT/dt)_0$ и $(dT/dt)_T$ в серии калибровочных опытов не превышали 1,5–2,0%, что свидетельствует о малой термической инерционности примененного типа калориметров, имеющих перемешивающие устройства.

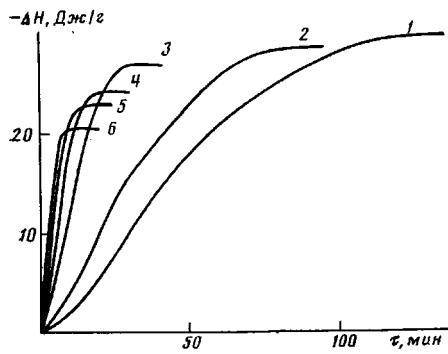


Рис. 1

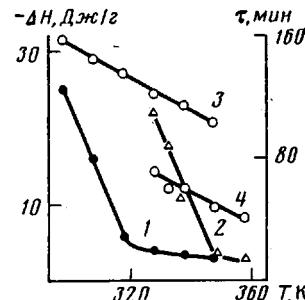


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика тепловыделения в системе ТАЦ – бензиловый спирт при 298 (1), 308 (2), 318 (3), 328 (4), 338 (5) и 348 К (6)

Рис. 2. Температурные зависимости времени тепловыделения (1, 2) и теплоты набухания (3, 4) ТАЦ-нитей в среде бензилового (1, 3) и бутилового спиртов (2, 4)

Характерный ход экспериментальных термохимических кривых набухания полимеров в среде растворителей, снятых при различных температурах, приведен на рис. 1.

Повышение температуры существенно влияет на энергетические и кинетические характеристики процессов взаимодействия полимеров с растворителями, однако ход их температурных зависимостей различен.

Если рассматривать набухание полимера в растворителе как процесс последовательного движения фронта диффузанта по слоям полимерной матрицы и считать, что для перемещения его в каждый последующий слой необходим определенный градиент концентрации, то продолжительность процесса тепловыделения t будет зависеть от времени протекания двух процессов: $t = f(t_1, t_2)$, где t_1 – время перемещения фронта диффузанта через слои «сухой» полимерной матрицы, а t_2 – время диффузии молекул растворителя через сольватированные слои полимера к перемещающемуся фронту, необходимое для создания градиента концентрации.

Зависимость кинетических параметров этих процессов от температуры должна быть различной, поскольку скорость первого зависит от физического состояния сухого полимера, а второго – от состояния сольватированного полимера.

Известно, что при достижении определенной температуры, когда сольватированные слои переходят из стеклообразного состояния в высокоэластичное, резко увеличивается их диффузационная проницаемость. Скорость диффузии при этом может возрастать на несколько порядков [6]. Этот переход, по-видимому, должен отразиться и на кинетике процессов тепловыделения.

На рис. 2 представлены температурные зависимости продолжительности процессов тепловыделения и интегральных теплот набухания ТАЦ-нитей в среде бутилового и бензилового спиртов.

Поскольку температурный переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное не является фазовым, то, как видно из рис. 2, он не отражается на ходе зависимости теплот набухания от температуры. Напротив, на аналогичных зависимостях продолжительности процессов тепловыделения в системах ТАЦ – бензиловый спирт и ТАЦ – бутиловый спирт соответственно при температурах 321 и 346 К наблюдаются резкий перегиб.

Очевидно, это обусловлено тем, что в исследованном температурном интервале t_1 мало изменяется с ростом температуры (поскольку фронт растворителя всегда контактирует с сухим полимером), а t_2 после перехода сольватированного полимера в расстеклованное состояние резко снижается.

Полученные путем калориметрических измерений значения температур стеклования ТАЦ-нитей в среде растворителей (321 К в бензиловом и 346 К в бутиловом спиртах) хорошо согласуются с данными термомеханического метода (325 и 352 К соответственно).

На основе калориметрических измерений была определена температура стеклования стандартной хлопковой целлюлозы в ДМФА (338 К). Это значение близко с результатами (333 К) работы [7], где применялся классический термомеханический метод.

Приведенные примеры дают основание рекомендовать использование результатов калориметрических измерений для определения температур стеклования полимеров в таких растворителях, набухание которых сопровождается тепловым эффектом и не приводит к изменению фазового состояния полимера (в условиях эксперимента).

Методика определения заключается в следующем.

Для измерения небольших по величине и длительных по времени тепловыделе-

ний, характерных для процесса набухания полимеров в растворителях, целесообразно использовать калориметры двух типов: адиабатические калориметры и микрокалориметры типа Кальве [8].

Исследуемые полимерные материалы могут быть в форме волокон, пленок, порошков и т. п.

При различных температурах необходимо снять термокинетические кривые набухания и по ним определить продолжительность процессов тепловыделения. По полученным данным строится температурная зависимость. Для определения температуры стеклования необходимо получить два участка температурной зависимости с различным ходом. Температура стеклования сольватированного полимера определяется по точке перегиба на получаемой зависимости.

К достоинствам предлагаемой методики можно отнести надежность измерений, возможность проведения их в широком температурном интервале, отсутствие специальных требований к форме исследуемых образцов, большой объем получаемой одновременно информации по энергетике взаимодействия полимеров с растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аким Э. Л. // Химия древесины. 1984. № 4. С. 3.
2. Correy A. B., Gray H. L. // Industr. and Engng. Chem. 1924. V. 16. P. 853.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 518.
4. Прусов А. Н., Захаров А. Г., Крестов Г. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
5. Королев В. П., Егоров Г. И., Кухаренко В. Л. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 1. С. 248.
6. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 248.
7. Аким Э. Л., Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Фоменко Б. А., Игнатьева Э. В., Жегалова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2244.
8. Цветков В. Г. // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981. С. 126.

Институт химии неводных растворов
АН СССР

Поступила в редакцию
19.1.1986

CALORIMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF GLASS TRANSITION TEMPERATURES OF POLYMERS IN SOLVENTS MEDIUM

Yakunin N. A., Baranov A. V., Moryganov A. P., Mel'nikov B. N.

S u m m a r y

The technique of determination of T_g of polymers from kinetic data of calorimetric measurements in proposed basing on the correlation of dynamics of the heat release processes with the physical state of polymers during solvation. The technique includes the determination of duration of heat release in the temperature range under study and detection of T_g of solvated polymer from the bend on the temperature dependence of this parameter. Thus obtained values of T_g for triacetate filaments in benzyl and butyl alcohols (321 and 346 K) and cotton cellulose in DMFA (338 K) coincide with results of the thermomechanical study.