

Выводы

Введение растворимого в мономере поверхностно-активного вещества — монолаураата сорбита — при полимеризации винилхлорида в массе приводит к возрастанию числа глобулярных образований и повышению компактности их упаковки при больших степенях конверсии.

Поступила в редакцию
30 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2574, 1968.
2. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 1080, 1968.
3. О. Г. Тараканов, А. И. Демина, Высокомолек. соед., 7, 224, 1965.
4. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 5, 1729, 1963.
5. В. Л. Балакирская, О. А. Пекарева, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., А10, 883, 1968.
6. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
7. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 303, 1967.

УДК 541.6:532.77

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

И. М. Заграевская, Е. М. Шахова, С. И. Меерсон

Изучение концентрационной зависимости теплоемкости некоторых систем полимер — растворитель [1—3] во всем интервале концентраций показало, что наблюдаются отклонения от аддитивности. Подобные исследования проводились, как правило, при одной температуре, без анализа влияния фазового и физического состояний полимера на указанную зависимость.

Представляло интерес применить метод исследования концентрационной зависимости теплоемкости C_p в широком интервале температур для изучения влияния природы растворителя на состояние системы полимер — растворитель. Из концентрационной зависимости температуры стеклования и плавления полимеров (в присутствии растворителя) следует, что на кривой $C_p — w$ (w — концентрация полимера) должен наблюдаться скачок при переходе стекло — расплав и максимум при плавлении кристаллической фазы, если исследования проводятся при $T < T_c$ и $T < T_{pl}$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение зависимости $C_p — w$ проводили на дифференциальном калориметре конструкции Барского в условиях квазистационарного режима [4]. Были исследованы системы: полистирол — толуол, полизтилен — ксиол, поливиниловый спирт — вода, частично ацетилированный поливиниловый спирт (сольвар) — вода, полиакрилонитрил — диметилформамид.

Для системы полистирол — толуол измерения проводили при 20°. На кривой концентрационной зависимости теплоемкости (рис. 1) наблюдается скачок в интервале концентраций $85 > w > 75\%$ в связи с расстекловыванием полистирола под влиянием растворителя. Эти данные находятся в соответствии с концентрационной зависимостью температуры стеклования полистирола, из которой следует, что при 20° все растворы

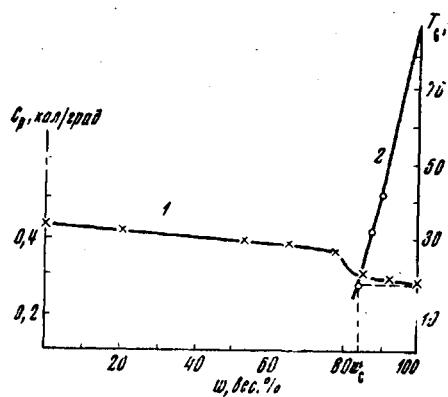


Рис. 1

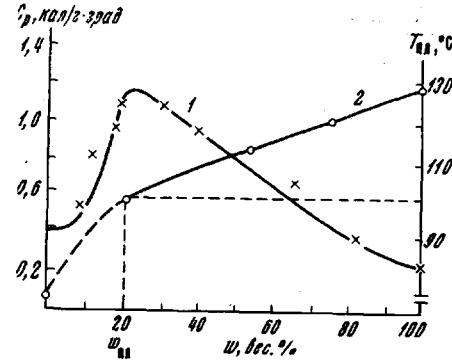


Рис. 2

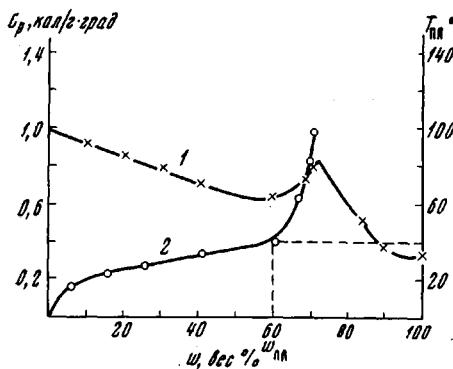


Рис. 3

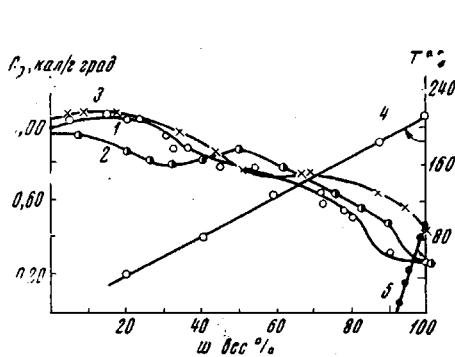


Рис. 4

Рис. 1. Концентрационная зависимость C_p (1) и T_m (2) системы полистирол — толуол

Рис. 2. Концентрационная зависимость C_p (1) и $T_{пл}$ (2) системы полиэтилен — ксиол

Рис. 3. Концентрационная зависимость C_p (1) и $T_{пл}$ (2) системы желатина — вода

Рис. 4. Концентрационная зависимость теплоемкости систем поливиниловый спирт — вода при 46° (1) и 74° (2); сольвар — вода при 46° (3), $T_{пл}$ (4), T_o (5)

Рис. 5. Концентрационная зависимость $T_{пл}$ (1), T_c (2) и теплоемкости системы поликарилонитрил — диметилформамид при 95° (3) и 104° (4)

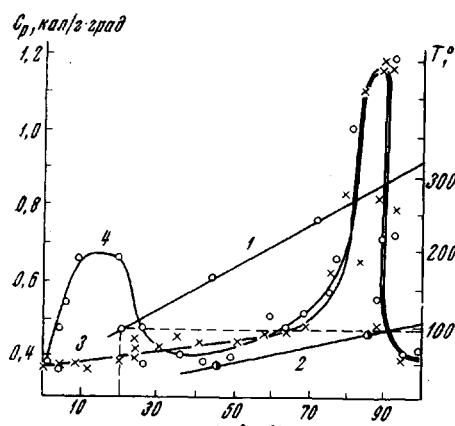


Рис. 5

с концентрацией больше 85% находятся в застеклованном, а при $T > 20^{\circ}$ — в высокоэластическом состоянии.

Для системы полиэтилен — ксиол измерения проводили при 100° . Для исследования был взят полиэтилен низкого давления с мол. весом 100 000. Из рис. 2 следует, что теплоемкость системы неаддитивна во всем интервале концентраций. При 25%-ной концентрации полимера в системе на кривой $C_p - w$ наблюдается максимум теплоемкости. Эти данные находятся в соответствии с концентрационной зависимостью температуры плавления полиэтилена в присутствии ксиола. Из рисунка следует, что температура опыта (100°) равна $T_{пл}$ полимера при $w = 25\%$.

Для системы желатина — вода измерения проводили при 39°. Концентрационная зависимость теплоемкости для этой системы неаддитивна: на кривой имеется максимум в интервале концентраций $50 < w < 85\%$, что, соответствует концентрационной зависимости температуры плавления (рис. 3). Полученные результаты подтверждают работы [1, 2], в которых показано наличие максимума на кривой $C_p - w$ для системы желатина — вода.

Для системы поливиниловый спирт — вода измерения проводили при 46 и 74°. Из кривой концентрационной зависимости $T_{пл}$ и T_c (рис. 4) следует, что при 46° на кривой $C_p - w$ должен наблюдаться небольшой максимум при $w \approx 20\%$, а при $w \approx 90\%$ — скачок, связанный с расстекловыванием поливинилового спирта под влиянием растворителя. При повышении концентрации плавление полимера сдвигается в сторону более высоких температур. Действительно, при 74° в соответствии с концентрационной зависимостью $T_{пл}$ на кривой $C_p - w$ появляется максимум при концентрации 40—50%.

Для частично ацеталированного поливинилового спирта (сольвара) содержащего 25% ацетатных групп, максимум на кривой концентрационной зависимости теплоемкости отсутствует. Наблюдаются только скачок, связанный с расстекловыванием полимера.

Для системы полиакрилонитрил — диметилформамид измерения проводили при 95 и 104°. Концентрационная зависимость $T_{пл}$ и T_c [5, 6], представленная на рис. 5, показывает, что при 95° на кривой $C_p - w$ не должно наблюдаться максимума, связанного с плавлением полиакрилонитрила (или он должен лежать в области очень малых концентраций), а расстекловывание полимера может наблюдаться в области больших концентраций. При 104° должен наблюдаться максимум, связанный с процессом плавления ($w \approx 20\%$). Однако полученные данные показали, что наряду с этим максимумом наблюдается максимум теплоемкости и в области концентраций $65 < w < 90\%$, появление которого, по-видимому, не связано с особенностями фазового состояния полиакрилонитрила.

Следовательно, для системы кристаллический полимер — растворитель при $T < T_{пл}$ зависимость $C_p - w$ неаддитивна: на кривой наблюдается, как правило, размытый максимум, появление которого связано со смешением кривых $C_p - T$ в сторону более высоких температур при увеличении концентрации полимера в растворе [7]. Неаддитивность в этих случаях обусловлена фазовым переходом полимера в системе полимер — растворитель.

Для системы аморфный полимер — растворитель теплоемкость также неаддитивна при $T < T_c$ и $w < w_c$ вследствие расстекловывания полимера под влиянием растворителя.

Выводы

Изученная концентрационная зависимость теплоемкости систем кристаллический полимер — растворитель и аморфный полимер — растворитель показала, что она для всех исследованных систем при $T < T_{пл}$ и $T < T_c$ неаддитивна. Характер зависимости определяется изменением фазового и физического состояния полимера под влиянием растворителя в определенной области концентраций.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
3 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Kanagy, J. Amer. Leather Chemist Assoc., 50, 444, 1955.
2. Т. В. Бурджанадзе, Н. А. Привалов, Н. Н. Тавхелидзе, Высокомолек. соед., 4, 1419, 1962.
3. W. F. Hampton, J. N. Maprie, Canad. J. Res., 10, 452, 1934.
4. Ю. П. Барский, Диссертация, 1958.
5. С. И. Мейерсон, Диссертация, 1965.
6. W. Krigbaum, N. Tokita, J. Polymer Sci., 18, 467, 1960.
7. С. И. Мейерсон, И. М. Заграевская, Колloidн. ж., 25, 202, 1963.