

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАСТВОРЕ**

A. И. Киппер, Г. В. Котельников, В. Е. Эскин

Предложен метод измерения теплоемкости полимеров в растворе, основанный на измерении разности тепловых эффектов при изменении скорости нагревания двух сравниваемых жидкостей.

Теплоемкость является важной характеристикой полимеров как в связи с практическим их использованием, так и с точки зрения полноты описания их физико-механических свойств. Изучение теплоемкости позволяет глубже понять природу многих физических процессов (в частности, молекулярной подвижности) и установить корреляцию между макроскопическими свойствами материалов и их поведением на молекулярном уровне [1].

Большинство измерений теплоемкости выполнено для полимеров в блочном состоянии. Однако сопоставление таких измерений с теоретическим расчетом наталкивается на трудности, обусловленные рядом причин, в том числе спецификой процесса стеклования [1, 2]. Что касается измерений для расплавов полимеров, то во многих случаях они не осуществимы, так как деструкция полимера начинается ранее достижения температуры размягчения. Все это затрудняет получение и интерпретацию экспериментальных данных по теплоемкости полимеров в конденсированном состоянии.

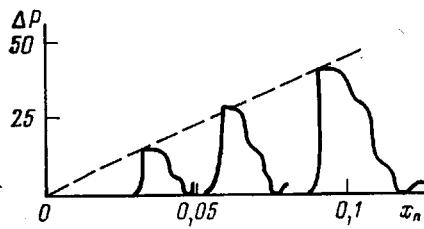


Рис. 1

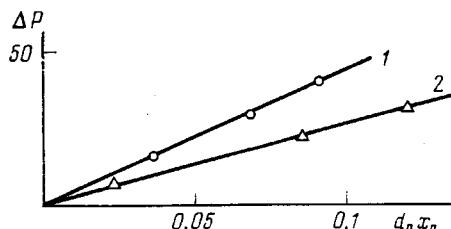


Рис. 3

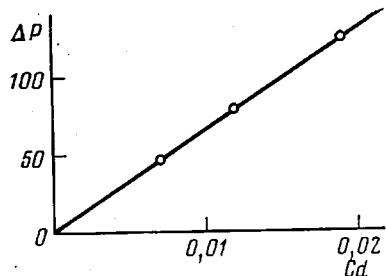


Рис. 2

Рис. 1. Запись сигнала самописца прибора ДАСМ-1 для различных концентраций полизобутилена в толуоле

Рис. 2. Калибровочный график, полученный на приборе ДАСМ-1

Рис. 3. Зависимость теплопоглощения от $d_p x_n$ растворов полизобутилена (1) и полистирола (2) в толуоле

В свете сказанного выше значительный интерес представляет изучение теплоемкости полимеров в растворе, которое позволяет освободиться от осложнений, связанных с агрегатным состоянием полимера и (при экстраполяции результатов на бесконечное разбавление) связать теплоемкость, приходящуюся на одну молекулу, с молекулярной структурой. Подобные измерения требуют аппаратуры высокой чувствительности и соответствующей методики измерений. Для измерения теплоемкости растворов мы использовали дифференциальный адиабатический сканирующий микрокалориметр ДАСМ-1 с чувствительностью $2 \cdot 10^{-6} \text{ вт}/\text{м.м.}$

Способ измерения изобарной теплоемкости жидкости при использовании прибора ДАСМ-1 состоит в регистрации разности тепловых эффектов, возникающей при изменении скорости нагревания двух сравниваемых жидкостей. Конструкция микрокалориметра, реализующая этот способ, содержит рабочую и эталонную калориметрические камеры с укрепленными на их поверхностях термочувствительными и нагревательными элементами. Тепловые потери сводятся до минимума за счет экранирования калориметрических камер экраном с такой же как и у них температурой. Кроме того, выводные концы камер снабжены тепловыми шунтами, предотвращаю-

щими утечку тепла по самим камерам. Для уменьшения конвективного теплообмена в калориметрическом блоке создается вакуум. Поддержание температуры в режиме следящего прогрева осуществляется четырьмя блоками прецизионных регуляторов температуры (один из которых — регулятор камер, а три других — регуляторы системы адабатизации). Измерения основаны на принципе непрерывного нагревания калориметрических камер, в одной из которых содержится растворитель, с известной теплоемкостью, в другой — раствор. При неизменной скорости нагревания прибор регистрирует постоянный сигнал. При изменении скорости нагревания от 0,6 до 2,3 град/мин происходит тепловой разбаланс камер, связанный с различным изменением теплопоглощения эталонной и исследуемой жидкости (раствора). При этом прибор регистрирует дополнительную электрическую мощность, необходимую для компенсации теплового разбаланса камер (рис. 1). Этот разбаланс в свою очередь является функцией разности теплоемкостей сравниваемых жидкостей. Для калибровки прибора используют жидкости с известной разностью теплоемкостей (точнее, с известной разностью $C_1d_1 - C_2d_2 = \Delta(Cd)$), так как при одинаковом объеме камер тепловой эффект пропорционален разности произведений теплоемкости C на плотность d . Примером калибровочного графика является рис. 2, где на оси ординат отложены значения электрической мощности в делениях самописца прибора, а по оси абсцисс — значения $\Delta(Cd)$ для пар калибровочных жидкостей, представленные в табл. 1. Наклон прямой калибровочного графика дает значение отношения $\Delta P/\Delta(Cd)$. Таким образом, зная цену деления прибора m , определяют разность значений теплоемкости раствора и растворителя по измеренному эффекту ΔP . Исходя из общепринятого представления о молярной аддитивности теплоемкости смесей, можно получить следующее выражение для удельной теплоемкости полимера $C_{\text{п}}$:

$$C_{\text{п}} = C_0 \left(1 - \frac{d_p - d_0}{d_p x_{\text{п}}} \right) + \frac{m \Delta P}{d_p x_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{п}}$ — удельная теплоемкость полимера, d_p — плотность раствора с весовой долей полимера $x_{\text{п}}$, C_0 и d_0 — теплоемкость и плотность растворителя соответственно (все при средней температуре измерений).

С помощью изложенной методики были получены зависимости теплопоглощения ΔP от $d_p x_{\text{п}}$ растворов ряда полимеров в толуоле в интервале температур со средним значением $T=30^\circ$. На рис. 3 представлена в качестве примера зависимость $\Delta P = f(d_p x_{\text{п}})$ для полизобутилена и полистирола. Выходной сигнал уменьшается при разбавлении раствора, причем зависимость $\Delta P = f(d_p x_{\text{п}})$ в области $x_{\text{п}} \leq 0,15$ представ-

Таблица 1

Теплоемкость и плотность жидкостей, использованных для калибровки, при 30°

Жидкость	$d, \text{г/см}^3$	$C, \text{кал/г}\cdot\text{град}$	ΔCd	$\Delta P, \text{мм}$
Толуол	0,8576	0,412	0,012(1,2) *	46(1,2)
Гептан	0,6751	0,541	0,019(1,3)	80(1,3)
Октан	0,6942	0,535	0,007(2,3)	126(2,3)

* В скобках — сравниваемые жидкости.

Таблица 2

Теплоемкость (изобарическая) полимеров в растворе и в расплаве

Полимер	Растворитель	$T, {}^\circ\text{C}$	$C, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$		Литера-тура
			раствор	расплав	
Полиэтилен	Толуол	45	15,2	15,2	[1]
Полиоксиэтилен	»	30	22,0	22,2	[1]
Полипропилен	»	30	20,8	21,2	[1]
Полизобутилен	»	30	25,6	26,4	[1]
	Октан	30	25,8	—	
	Циклогексан	30	25,5	—	
Полидиметилсилоксан	Толуол	30	26,6	26,6	[3]

ляет собой прямую, проходящую через начало координат. Наклон этой прямой $\Delta P/d_{px_n}$ вместе с отношением $d_p - d_0/d_{px_n}$ (которое получают обычной пикнометрией) позволяет вычислить C_n по соотношению (1).

Измерения теплоемкости описанным выше методом были выполнены для 20 полимеров различного химического строения. Для пяти из них в табл. 2 сопоставлены результаты измерений теплоемкости в растворе и в расплаве при соответствующей температуре. Такое сопоставление позволяет сделать вывод о том, что характер теплового движения, определяющий теплопоглощение, не претерпевает существенных изменений при переходе макромолекул из расплава в раствор. То обстоятельство, что детали молекулярной упаковки полимерных клубков в жидкости не оказывают влияния на теплоемкость, проявляется также в совпадении (в пределах погрешности измерений) значения C_n , измеренной для полизобутилена в трех растворителях с весьма различным строением молекул.

Основные результаты измерений теплоемкости различных полимеров в растворе будут изложены в отдельной публикации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. Вундерлих, Г. Баур*, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
2. *A. Bondi*, Physical properties of molecular crystals liquids and glasses, N. Y., 1968.
3. *Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов*, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.

УДК 541.64 : 536.7

О МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ И ФАЗОВОМ РАВНОВЕСИИ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

А. А. Тагер, Т. И. Шолохович

На основании литературных данных и общих соображений по фазовому равновесию в трехкомпонентных системах показано, что метод исследования смесей полимеров в растворах не может однозначно свидетельствовать о совместимости самих полимеров. Имеющиеся немногочисленные данные по фазовому равновесию в бинарных системах полимер — полимер показывают, что в такого рода системах верхняя критическая температура растворения для смешиваемых полимеров большой молекулярной массы практически не достигается. Для некоторых систем полимер — полимер обнаружена нижняя критическая температура растворения.

Исторически первым и достаточно распространенным является метод оценки совместимости полимеров в растворе. Он состоит в наблюдении за поведением трехкомпонентной системы, образованной слиянием гомогенных прозрачных растворов двух полимеров в одном и том же растворителе. Если система остается прозрачной, то считают полимеры совместимыми. Образование мутной гетерогенной системы, которая со временем расслаивается на два слоя, в каждом из которых в основном содержится только один полимер, является признаком несовместимости полимеров. Этот метод обычно связывают с именами Добри и Бойер-Кавеноки [1], хотя факты расслаивания полимеров в растворе упоминались и ранее в патентной литературе, на что указывают сами авторы. Имеется указание о расслаивании некоторых полимеров в растворе в работе Медведева и Догадкиной [2]. Добри и Бойер-Кавеноки было изучено 35 пар различных по химическому строению полимеров и выяснено, что только для трех из них не наблюдается расслоение при смешении растворов. В остальных случаях при слиянии растворов двух полимеров в одной и той же жидкости происходило расслаивание, которое авторы объясняли невозможностью взаимопроникновения полимеров, т. е. их несовместимостью.

На основании изучения большого числа систем ими было сформулировано хорошо известное положение о том, что совместимость полимеров в растворе является исключением, а несовместимость правилом. Это положение затем было подтверждено другими исследователями. Так, Керн и Слокомбль [3] показали, что изученные ими 30 пар различных виниловых полимеров расслаивались в растворе. Многие из этих пар имели очень близкое химическое строение (ПС — поли- α -метилстирол, ПВА — полиметакрилат, ПММА — полистиракрилат и др.). Отсутствие совместимости полимеров в растворах наблюдал Фризе [4]. Слонимским с сотр. [5] было показано, что в растворах не совмещаются бутадиен-стирольный каучук (СКС-30) с НК и по-