

УДК 541.11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТАГЕР, Ю. С. БЕССОНОВ

**ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ
И НЕРАССЛАИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ БИНАРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 11 II 1972)

Одним из методов модификации свойств полимерных материалов является создание композиций на основе двух полимеров. Для обеспечения надежности работы изделий, приготовленных на основе таких композиций, очень важно знать их термодинамическую устойчивость. Однако такие исследования только начинаются и часто о термодинамической совместимости полимеров судят по теплотам их смешения, которые прямым путем измерить нельзя, а можно рассчитать по закону Гесса. Для таких расчетов следует экспериментально определять теплоты растворения полимеров и их смесей в общем растворителе. Каждая из измеряемых величин невелика и ошибки в измерении трех величин, естественно, складываются. Поэтому при использовании калориметров с невысокой чувствительностью результирующая цифра может быть неправильной не только по величине, но и по знаку. Кроме того, в тех немногих работах, в которых были рассчитаны теплоты смешения полимеров друг с другом, это было сделано только для одного соотношения полимерных компонентов (¹, ²).

Морачевским и Белоусовым был разработан метод экспериментального определения теплот смешения жидкостей в области расслаивания (³). Данные этих авторов свидетельствуют о том, что по концентрационной зависимости теплот смешения можно судить о том, имеем ли мы дело с рас-

Таблица 1

Физико-химические характеристики полимеров

Полимер	Краткая характеристика образца	$\bar{M}_w$
Поливинилацетат (ПВА)	Промышленный продукт бисерной полимеризации	482 000
Нитратцеллюлоза (НЦ)	Промышленный продукт, 11,9%	83 000
Ацетатцеллюлоза (АЦ)	Промышленный продукт, ацетильное число 52%	81 000
Поливинилхлорид (ПВХ)	Промышленный продукт	48 000
Полиметилметакрилат (ПММА)	Промышленный продукт	78 000

слаивающимися или с нераслаивающимися системами. С этой точки зрения представляло интерес получить данные по теплотам смешения полимеров при разных соотношениях компонентов.

Для этой цели были взяты четыре системы, перечень которых и основные характеристики компонентов приведены в табл. 1.

Образцы для калориметрических измерений как из индивидуальных полимеров, так и их смесей готовили в виде тонких пленок из 1% растворов в ацетоне (для смесей № 1, 2, 3) и в тетрагидрофуране (смесь № 4).

Интегральные теплоты растворения в этих же растворителях при 25° определяли с помощью микрокалориметра типа Тиана — Кальве, имеющего максимальную чувствительность 0,007 дж/час. Абсолютная ошибка не превышала $\pm 0,05$ дж.

Как это принято при термохимических измерениях, количество растворителя было очень большим, таким, что дальнейшее его прибавление не сопровождалось тепловым эффектом, т. е. парциальная теплота разбавле-

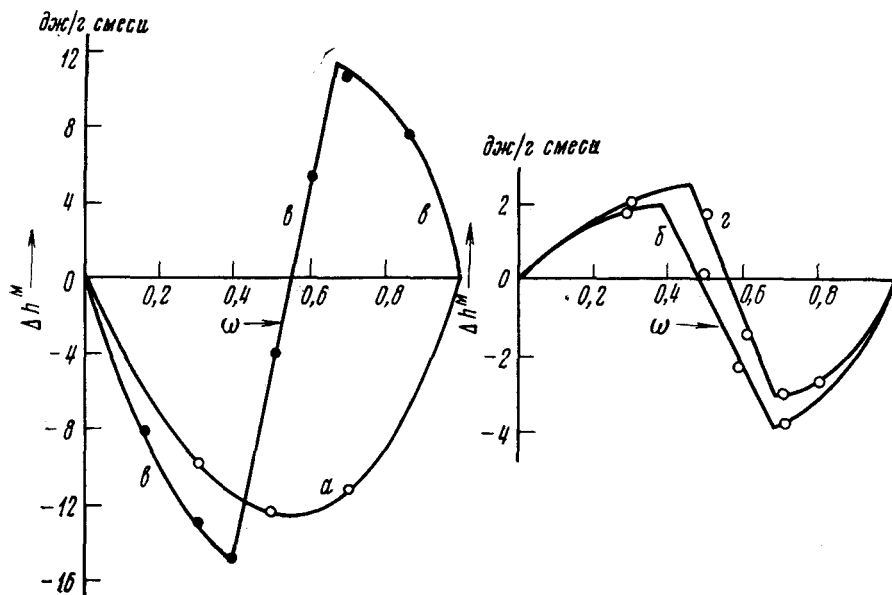


Рис. 1. Зависимость средних теплот смешения полимеров от состава для систем ПВА — НЦ (а), ПВА — АЦ (б), АЦ — НЦ (в), ПВХ — ПММА (г)

ния была равна нулю ⁽⁵⁾. Экспериментально измеренные значения теплот растворения индивидуальных полимеров (Q_I и Q_{II}) и их смесей (Q_{IV}) подставляли в термохимические уравнения:

$$\begin{aligned} 1 \text{ г полимера I} + \text{растворитель} &= \text{раствор I} + Q_I \\ 1 \text{ г полимера II} + \text{растворитель} &= \text{раствор II} + Q_{II} \\ 1 \text{ г полимера I} + 1 \text{ г полимера II} &= \text{раствор III} + Q_x \\ \text{раствор I} + \text{раствор II} &= \text{раствор IV} + Q_{III} \\ \text{раствор III} + \text{растворитель} &= \text{раствор IV} + Q_{IV} \end{aligned}$$

Откуда

$$Q_x = Q_I + Q_{II} + Q_{III} - Q_{IV}. \quad (1)$$

Рассчитанные по уравнению (1) величины $Q_x = \Delta h^m$ для систем с различным соотношением компонентов представлены на рис. 1. Из рис. 1а следует, что смешение НЦ с ПВА сопровождается выделением тепла во всей области составов ($\Delta h^m < 0$). Для всех остальных систем наблюдается единая закономерность, а именно: в одной области составов имеет место экзотермическое смешение, в другой — эндотермическое. В средней области составов экспериментальные точки ложатся на прямые линии, при экстраполяции пересекающиеся с криволинейными отрезками. Согласно методу Морачевского и Белоусова, криволинейные участки отвечают однородным растворам, прямые линии — области расслаивания, а точки пересечения лежат на бинадали, т. е. кривой, определяющей область устойчивых состояний от области метастабильных состояний.

Такие данные для полимерных двухкомпонентных систем получены впервые и они свидетельствуют о том, что система НЦ—ПВА является термодинамически устойчивой, нерасслаивающейся системой. Остальные

системы относятся к системам расслаивающимся, однако можно предположить, что это метастабильные системы, которые из-за высокой вязкости практически не разрушаются.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
3 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, ЖФХ, 30, 1941, 2143 (1956).
² Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404 (1959). ³ В. П. Белоусов, И. С. Жигунов, А. Г. Морачевский, Вестн. Ленингр. ун-в., № 22 (1961). ⁴ А. И. Подлесняк. Кандидатская диссертация, Свердловск, 1969. ⁵ Я. И. Герасимов, В. П. Древинг и др., Курс физической химии, 1, 1963.