Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТАГЕР, Р. В. КРИВОКОРЫТОВА и П. М. ХОДОРОВ

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛОВ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ЖЕСТКИХ ЦЕПЕЙ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 17 VIII 1954)

В ряде работ характерные свойства высокомолекулярных стекол и отличие последних от низкомолекулярных связываются с неплотной рыхлой упаковкой макромолекул ([1], [2]).

Если по мере увеличения молекулярного веса плотность упаковки молекул уменьшается, то уменьшается энергия взаимодействия цепей полимера, а следовательно, теплота растворения должна становиться более положительной величиной. Этот вывод был нами проверен экспериментально на полистиролах разного молекулярного веса.

Полистиролы различного молекулярного веса были получены путем термической деструкции блочного полистирола в атмосфере азота. Степень деструкции регулировалась температурой. Деструктированные продукты подвергались тщательному фракционированию из бензольных растворов метиловым спиртом с последующей сушкой в вакууме. Было получено 11 фракций, для которых были определены удельные вязкости в бензольных растворах. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п.п.	Характеристич. вязкость $[\eta]$	Мол. вес M	lg M	$Q=-\Delta H$ кал/г·пст	
				в бензоле	в этилбензоле
I	1,36	272 000	5,44	5,10	4,36
II	1,08	216 000	5,34	4,39	3,94
III	0,90	170 000	5,23	—	—
IV	0,84	142 000	5,15	4,00	3,20
V	0,59	91 000	4,96	3,50	2,67
VI	0,38	59 000	4,77	3,05	—
VII	0,36	48 000	4,68	—	2,00
VIII	0,29	35 000	4,55	—	1,56
IX	0,26	30 000	4,48	1,78	1,36
X	0,24	29 000	4,46	1,2	—
XI	0,18	18 000	4,27	0,97	0,94
XII	—	784	2,89	0	0
XIII	Жидк. продукт	142	2,15	—0,8	—

Молекулярные веса мы подсчитывали по уравнению $[\eta] = KM^{\alpha}$. Для подсчета были использованы значения K и α, взятые у различных авторов, и брались средние значения из вычисленных ([4]). Молекулярный вес наиболее деструктированных продуктов XII и XIII определен криоскопическим путем.

Нами были определены интегральные теплоты растворения Q ряда фракций в бензоле и гидрированном мономере полистирола — этилбензоле. На рис. 1 и табл. 1 приведены полученные нами результаты. Каждая точка на кривых представляет собой среднее значение теплоты растворения, вычисленное из нескольких параллельных опытов.

Из рисунка видно, что полистирол, имеющий молекулярный вес около 1000, растворяется и в бензоле и в этилбензоле с нулевым тепловым эффектом. Первая точка на кривой *1* указывает теплоту растворения в бензоле жидкого продукта, полученного при термической деструкции полистирола и имеющего мол. вес 142. Повидимому, этот продукт представляет собой смесь стирола и его димера и растворяется в бензоле с поглощением тепла, равным 0,8 кал/г. Теплота растворения этого жидкого продукта точно равна теплоте растворения 1 г этилбензола в таком же количестве бензола, которое бралось для растворения всех фракций. Естественно, что теплота растворения всех фракций полистирола в бензоле больше, чем в этилбензоле, на ту же постоянную величину 0,8 кал.

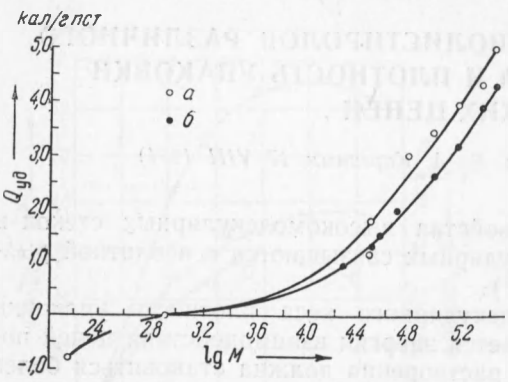


Рис. 1. Зависимость интегральной теплоты растворения от молекулярного веса полистирола. *а* — в бензоле, *б* — в этилбензоле

Из рис. 1 следует, что низкомолекулярный полистирол растворяется в собственном гидрированном мономере — этилбензоле с нулевым тепловым эффектом. Наблюдаемый нулевой тепловой эффект свидетельствует о том, что плотность упаковки низкомолекулярного полистирола близка к плотности упаковки молекул этилбензола. С увеличением молекулярного веса теплота растворения сначала возрастает незначительно, а начиная с молекулярного веса 10 000 наблюдается заметный рост теплоты растворения с увеличением молекулярного веса. Такой же характер изменения теплоты растворения с увеличением молекулярного веса наблюдается и при растворении полистиролов в бензоле.

Итак, с увеличением молекулярного веса полистирола теплота растворения становится более положительной величиной.

Более короткие цепи, будучи более подвижными, могут легко плотно упаковаться. Длинные жесткие цепи, неспособные в силу своей жесткости перемещаться по частям, не могут плотно подойти друг к другу, вследствие чего упаковываются рыхло. При проникновении растворителя между цепями такого полимера не требуется затраты энергии на раздвижение звеньев, и поэтому, даже при растворении полистирола в гидрированном мономере, теплота выделяется.

Таким образом, полученные нами данные доказывают, что высокомолекулярные стекла более рыхло упакованы, чем низкомолекулярные.

Из рис. 1 следует, что имеется область молекулярных весов (до $M = 10\,000$), в которой теплота растворения практически не зависит от величины молекулярного веса, а с дальнейшим возрастанием длины цепей тепловой эффект становится все более положительным. Вероятно, молекулярный вес 10 000—20 000 отвечает тем длинам цепей, начиная с которых происходит постепенное разрыхление полимера.

При увеличении молекулярного веса положительное значение теплоты растворения непрерывно возрастает. Повидимому, с ростом длины цепи возрастающие внутренние напряжения вызывают деструкцию цепей, что приводит к естественному пределу величины молекулярного веса.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. В. А. Каргину за неизменный интерес к работе и ценные указания.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
19 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. С. Клименков, А. И. Китайгородский, В. А. Каргин, ЖФХ, 27, 1217 (1953); Х. У. Усманов, В. А. Каргин, ЖФХ, 28, 224 (1954). [2] Ю. С. Лазуркин, Р. А. Фогельсон, ЖТФ, 21, 267 (1951). [3] А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., 14, 367 (1952). [4] C. E. Bawn, R. F. Freeman, A. R. Kamalliдin, Trans. Farad. Soc., 46, 1107 (1950).