

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ
СОПОЛИМЕРОВ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ТЕРЕФТАЛЕВОЙ
И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТ**

П. В. Козлов, М. М. Повлева, Л. Л. Ширяева

Имеющиеся сведения о термодинамическом изучении растворов сополимеров немногочисленны [1, 2, 3]. Между тем термодинамические свойства растворов многих сополимеров представляют существенный научный и практический интерес. Так, например, сополимеры из этиленгликоля, терефталевой кислоты и другой какой-либо дикарбоновой кислоты, в частности себациновой, заслуживают особого внимания в связи с поисками сополимера, который обладал бы цennыми свойствами полизильтерифталата и новыми свойствами, облегчающими технологическую переработку продукта. Нам представлялось интересным изучить характер изменения растворимости в ряду сополимеров из этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот с изменением химического состава сополимеров, а также определить интегральные теплоты растворения этих сополимеров.

Как известно, одним из методов оценки растворяющей способности растворителя является метод определения критических температур взаимного смешения вещества с растворителем.

В работах Алексеева по взаимному смешению низкомолекулярных веществ [4], в работах Каргина, Папкова и Роговина [5], посвященных изучению процессов растворения полимеров, показано, что чем ниже верхняя и чем выше нижняя критические температуры, тем больше область неограниченного смешения данного вещества с растворителем; другими словами, тем лучшей растворяющей способностью обладает тот или иной растворитель по отношению к данному веществу. Следовательно, значение критической температуры смешения может быть использовано как мера растворяющей способности растворителя.

Можно предположить, что если значения критических температур смешения позволяют решить вопрос о характере изменения растворимости сополимеров в зависимости от их химического состава, то величины интегральных теплот растворения дадут возможность установить, в результате влияния каких именно факторов (энергетический или энтропийный эффекты) происходит изменение растворимости.

[Экспериментальная часть

Объектами исследования¹ служили сополимеры этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами, в которых содержание терефталевой кислоты изменялось от 0 до 100 мол. % через интервал в 10%. Общая характеристика свойств использованных сополимеров приведена в работе одного из нас совместно с Русской [7].

¹ Образцы сополимеров были любезно предоставлены нам Русской и Гитиной (Всесоюзный научно-исслед. кино-фотоинститут), за что авторы выражают им свою глубокую благодарность.

Выбор растворителя. Как известно, для рядов сополимеров очень трудно подобрать растворитель, который растворял бы весь ряд сополимеров. Поэтому было проведено специальное исследование растворимости полиэтилентерефталата (наиболее трудно растворимого представителя этого ряда) в большом числе растворителей, не испытанных ранее [7,8].

Результаты этого исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость полиэтилентерефталата (в виде аморфной пленки)

Растворитель	Температура растворения, °C	Состояние системы в процессе охлаждения
Ацетофеонон	143	Расслоение при комнатной температуре
Анизол	118—120	Заостуднение
Анилин	130	Раствор
o-Анизидин	130	Заостуднение
Бромбензол	140	То же
Бензилацетат	145	»
Бензальдегид	178	Расслоение при комнатной температуре
α-Бромнафталин	150	Заостуднение
Бензофеонон	147	То же
Диметилфталат	166	»
Диметилилидин	135	»
Коричный альдегид	140	»
Метилтолилкетон	144	» при 87°
Метоксихинолин	130	»
1,3-Метатолуидин	120	Раствор
o-Нитротолуол	135	Заостуднение
α-Пикалин	128	То же
Пиридин	120	»
Фурфуриловый спирт	138	Расслоение при комнатной температуре
Фурфуральдацетон	150	Заостуднение
Фенетол	160	То же
Хинолин	154	Расслоение при комнатной температуре
Хлористый бензил	130	Заостуднение
Хлорсульфоновая кислота	20	Раствор
Хлорацетилхлорид	50	То же
Этилбензоат	155	» при 90°
Этилфурфурилкарбинол	135	Заостуднение

Как видно из табл. 1, полиэтилентерефталат в четырех растворителях: ацетофеононе, бензальдегиде, фурфуриловом спирте и хинолине, растворяется при нагревании, а при охлаждении наблюдается расслоение раствора на две фазы. Это явление может быть использовано для определения критических температур смешения в системе полимер — растворитель. В качестве растворителя мы выбрали фурфуриловый спирт, который растворял полиэтилентерефталат при наиболее низкой температуре (из указанных четырех растворителей) и в котором явление расслоения происходило достаточно быстро. Кроме того, предварительные опыты по исследованию растворимости некоторых сополимеров из этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот в фурфуриловом спирте показали, что и для них картина растворения аналогична случаю с полиэтилентерефталатом.

Определение критических температур смешения сополимеров с фурфуриловым спиртом. Готовили растворы сополимеров определенной концентрации, начиная

с 0,5—1 до 10—11%. Пробирки с растворами запаивали, цементали в глицериновую баню и нагревали до образования гомогенного раствора. Полученные гомогенные растворы медленно охлаждали ($15^{\circ}/\text{час}$) до появления первого помутнения. Температуру помутнения отмечали.

Операцию нагревания и охлаждения повторяли от 4 до 7 раз и среднюю температуру помутнения принимали как критическую температуру раствора для данной концентрации. Полученные данные наносили на график зависимости температур помутнения от состава (рис. 1). Были проведены контрольные опыты для проверки отсутствия деструкции во время многократных нагреваний. Для этого была определена вязкость полиэтилентерефталата и полиэтиленсебацината в *m*-крезоле, в котором, как

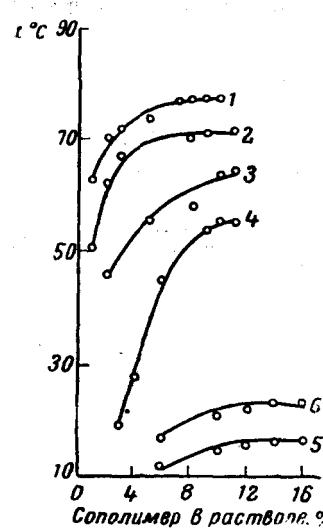


Рис. 1. Зависимость температур расслоения системы от состава растворов сополимеров в фурфуриловом спирте

1 — полиэтилентерефталат; 2 — сополимер с 85% полиэтилентерефталата; 3 — с 80%; 4 — с 60%; 5 — с 10%; 6 — поливиниленсебацинат

известно, эти полимеры образуют при комнатной температуре гомогенные растворы. Удельная вязкость раствора полиэтилентерефталата и полиэтиленсебацината до нагревания их в фурфуриловом спирте практически совпадала с удельной вязкостью этих полимеров после многократного нагревания в фурфуриловом спирте.

Для сравнения критические температуры двух образцов гомополимеров (полиэтилентерефталата и полиэтиленсебацината) определяли также методом, описанным в работах Каргина, Папкова и Роговина [5]; они представлены на рис. 2.

Зависимость критических температур смешения сополимеров с фурфуриловым спиртом от состава сополимеров приведена на рис. 3.

Теплоты растворения сополимеров. Теплоты растворения сополимеров в фурфуриловом спирте и *m*-крезоле при 45° определяли в

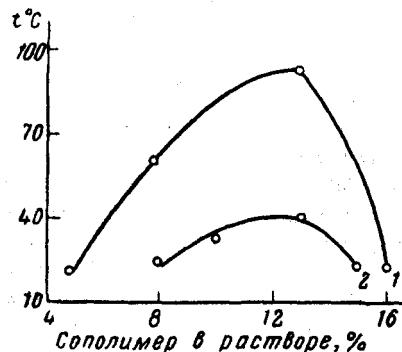


Рис. 2

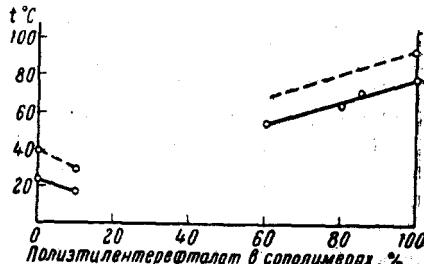


Рис. 3

Рис. 2. Диаграммы состояния систем.
1 — полиэтилентерефталат — фурфуриловый спирт; 2 — полиэтиленсебацинат — фурфуриловый спирт

Рис. 3. Изменение критических температур смешения сополимеров с фурфуриловым спиртом от состава сополимеров

калориметре с переменной температурой по методике, описанной в [6]. Зависимость удельных парциальных теплот растворения от состава сополимеров показана на рис. 4.

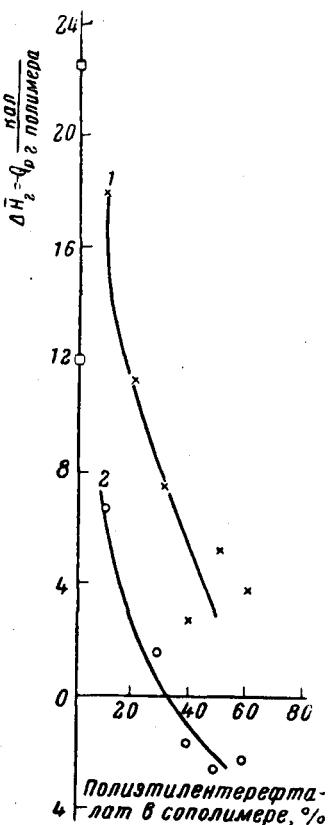
Обсуждение результатов

Полученные данные о критических температурах (рис. 3) показывают, что все сополимеры этого ряда имеют верхнюю критическую температуру смешения с фурфуриловым спиртом. Сополимеры, содержащие 50, 60 % себациновой кислоты, растворяются при комнатной температуре и критическая температура их лежит ниже температуры замерзания фурфурилового спирта, т. е. практически имеет место неограниченное растворение.

Интересно рассмотреть характер изменения критических температур от состава сополимеров. Как видно из рис. 3, система полиэтилентерефталат — фурфуриловый спирт имеет наиболее высокую критическую температуру $+78^\circ$. По мере уменьшения процентного содержания терефталевой кислоты в сополимерах до 60% включительно происходит постепенное понижение критической температуры. Сополимеры с содержанием 50 и 60% себациновой кислоты, как уже отмечалось, не имеют критической температуры, растворяясь неограниченно.

При содержании 10% терефталевой кислоты снова наблюдается повышение критической температуры. Система полиэтиленсебацинат — фурфуриловый спирт имеет критическую температуру $+22,6^\circ$.

Рис. 4. Изменение теплового эффекта растворения сополимеров от состава сополимеров при 45°
1 — в фурфуриловом спирте; 2 — в м-крезоле



Отметим, что характер изменения критических температур от состава сополимеров (рис. 3) аналогичен изменению температур плавления от состава в этом же ряду [8].

Определение критических температур двумя методами для некоторых членов ряда (полиэтилентерефталат, полиэтиленсебацинат) показало, что в методе определения критических температур по появлению первого помутнения возможна ошибка $+10 - +15^\circ$. Но так как эта ошибка повторялась при определении критических температур каждого из исследованных нами сополимеров, то это не повлияло на общий характер изменения критических температур в этом ряду. Учитывая ошибку опыта, можно сказать, что истинная кривая изменения критических температур с составом должна быть смещена в область более высоких температур на $+15^\circ$ (пунктирная кривая рис. 3).

Используя критические температуры как меру растворимости, можно заключить, что растворимость при переходе от полиэтилентерефталата к полиэтиленсебацинату увеличивается по мере уменьшения содержания терефталевой кислоты и является наибольшей при средних соотношениях полиэтилентерефталата и полиэтиленсебацината.

Особое внимание необходимо обратить на то, что характер диаграмм растворимости всех представителей исследованного ряда сополимеров одинаков, независимо от того, является ли сополимер кристаллическим или аморфным. Сравнение полученной диаграммы кристаллического полимера (полиэтиленсебацинат) с диаграммами растворимости заведомо аморфных полимеров, например ацетилцеллюлозы [5], показывает, что они совершенно идентичны. На основании этого можно предполагать, что кристаллические полимеры ведут себя как однофазные, однокомпонентные системы. Это хорошо согласуется с положениями, высказанными Каргиным и Слонимским [11]. Для окончательного решения этого вопроса необходимо более подробное, специальное исследование.

Далее рассмотрим вопрос растворимости в ряду сополимеров с применением термодинамических функций. Строго научным критерием растворяющей способности растворителя является термодинамическое сродство между растворителем и растворенным веществом [9]. Мерой этого сродства служит изменение термодинамического потенциала системы или термодинамических потенциалов компонентов. Изменение термодинамического потенциала складывается из изменения энталпии и изменения энтропии системы:

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S,$$

или для растворенного компонента,

$$\Delta \bar{Z}_2 = \Delta \bar{H}_2 - T \Delta \bar{S}_2;$$

где $\Delta \bar{Z}_2$ — изменение парциального термодинамического потенциала; $\Delta \bar{H}_2$ — изменение парциальной энталпии; $\Delta \bar{S}_2$ — изменение парциальной энтропии; T — абсолютная температура.

Для самопроизвольного смешения растворяемого вещества с растворителем необходимо, чтобы $\Delta Z < 0$. В зависимости от знака теплового эффекта изменение энтропии будет способствовать растворению или, напротив, препятствовать ему (поглощение тепла).

Как видно из рис. 4, исследованные сополимеры с содержанием 90—40% себациновой кислоты, в случае фурфурилового спирта и 90—60% для *m*-крезола, растворяются с отрицательным тепловым эффектом (поглощение тепла). Значит, в этих процессах растворения превалирующую роль должен играть энтропийный эффект, являющийся мерой гибкости полимерной системы ($\Delta \bar{Z} < 0$, если $\Delta \bar{H} < T \Delta \bar{S}$). По мере уменьшения содержания себациновой кислоты абсолютные величины тепловых эффектов растворения уменьшаются. При этом увеличивается растворимость сополимеров. При соотношениях составляющих компонентов, близких 1 : 1, наблюдается незначительный отрицательный или даже положительный тепловой эффект и наибольшая растворимость. Теплоты растворения для сополимеров с содержанием себациновой кислоты 30% и менее не определялись ввиду нерастворимости этих сополимеров в условиях наших калориметрических опытов. По-видимому, в этом же направлении (при изменении содержания себациновой кислоты от 90 до 40%) должен происходить рост энтропийного эффекта. Действительно, сделанные нами расчеты изменения энтропии по статистическим формулам Флори — Хаггинаса подтвердили это предположение. Но так как данные этих расчетов можно рассматривать лишь как первое (очень грубое) приближение, то мы считаем возможным только упомянуть о них.

Следует обратить внимание на то, что значительные отрицательные тепловые эффекты для исследованных сополимеров могут быть истолкованы как результат присутствия кристаллических гомополимеров [7, 10]. Действительно, чистый полиэтиленсебацинат, имеющий высокую степень кристалличности, растворяется с поглощением тепла в 22 кал/г полимера в фурфуриловом спирте и 12 кал/г полимера — в *m*-крезоле.

(рис. 4). Присутствие гомополимеров в сополимерах вполне возможно, так как мы имели дело с нефракционированными образцами.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. А. Каргину за участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. На основании изучения критических температур растворения ряда сополимеров из этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот в фурфуриловом спирте установлен характер изменения растворимости с составом сополимеров.

2. Найдено, что полимеры, независимо от того, являются ли они кристаллическими или аморфными, ведут себя как однофазные (однокомпонентные) системы.

3. Определены теплоты растворения ряда сополимеров из этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот в фурфуриловом спирте и *m*-крезоле.

4. Показано, что кривая изменения критических температур и отрицательных тепловых эффектов растворения с составом сополимеров имеет минимум для сополимеров с соотношением компонентов, близким 1:1.

На основании этих данных заключено, что сополимеры с соотношением компонентов, близким 1:1, имеют максимальную растворимость.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
17 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Д. Ю. Карлинская, И. А. Юрина, Коллоидн. ж., 17, 315, 1955.
2. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Коллоидн. ж., 17, 391, 1955.
3. А. А. Тагер, М. М. Иовлева, Ж. физ. химии, 32, 1774, 1958.
4. В. Ф. Алексеев, ЖРФХО, 8, 249, 1876; 9, 208, 1877; 15, 195, 526, 1883.
5. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 11, 607, 1937.
6. В. А. Каргин, С. П. Папков, Ж. физ. химии, 10, 483, 1936.
7. П. В. Козлов, Е. Р. Русскова, Высокомолек. соед., 1, 921, 1959.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепочные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958.
9. А. А. Тагер, Успехи химии, 27, вып. 4, 1958.
10. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, В. В. Голубева, Н. А. Великовская, Высокомолек. соед., 1, 932, 1959.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.

THERMODYNAMIC STUDY OF COPOLYMER SOLUTIONS OF ETHYLENE GLYCOL AND TEREPHTHALIC AND SEBACIC ACIDS

P. V. Kozlov, M. M. Iovleva, L. L. Shryyaeva

[Summary]

The change in solubility of copolymers of ethylene glycol and terephthalic and sebacic acids has been studied in relation to copolymer composition. The solubility was determined from the critical temperature of mixing of the copolymer with furfuryl alcohol.

Determinations were made of the integral heats of solution of the copolymers in *m*-cresol and furfuryl alcohol at 45° C.

The curves depicting the change in critical temperatures and the negative heat effects of solution were shown to have a minimum for the component ratio close to 1:1, bearing evidence of maximum solubility of such copolymers.