

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
С РАСТВОРИТЕЛЕМ

М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин

В ранее опубликованных работах было показано, что привитые сополимеры дифильного типа ведут себя в растворах, как однокомпонентные системы, характеризующиеся крайне ограниченной растворимостью и ограниченным набуханием по сравнению с исходными компонентами [1].

Как известно, процессы растворения и набухания полимеров описывают с термодинамической точки зрения изменением изобарного изотермического потенциала растворителя, которое в свою очередь складывается из изменения энталпии и изменения энтропии. Представляло интерес изучить влияние прививки на изменение указанных термодинамических функций и на основе этого сделать некоторые заключения о причинах ограниченной растворимости привитых сополимеров дифильного типа.

Экспериментальные данные

Объекты исследования. Объектами исследования служили привитые сополимеры из полистирола (ПСТ) и полиакриловой кислоты (ПАК) с соотношением компонентов в молярных процентах соответственно: 71 : 29; 80 : 20; 85 : 15; 93 : 7 [2].

Теплоты набухания. Определение теплот набухания производилось в калориметре с переменной температурой [3] по методике,

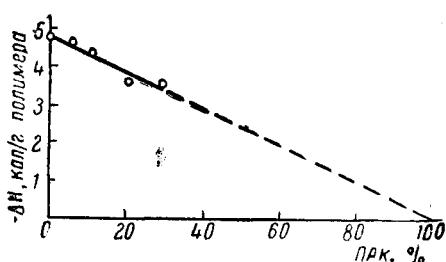


Рис. 1. Изменение интегральной теплоты набухания привитых сополимеров из ПСТ и ПАК в зависимости от молярного процента привитой ПАК

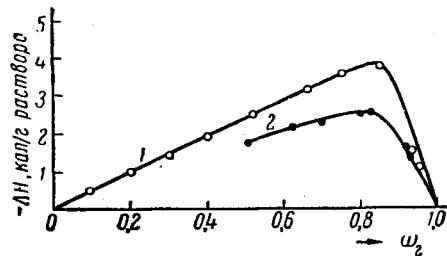


Рис. 2. Изменение интегральных теплот набухания и растворения в зависимости от состава раствора
1 — система ПСТ — бензол; 2 — привитый сополимер ПСТ и ПАК — бензол

описанной в работе [4]. Для всех указанных привитых сополимеров были определены интегральные теплоты набухания в бензole при 25°. Данные представлены на рис. 1.

Для привитого сополимера с наибольшим процентом прививки полиакриловой кислоты (29 %) были определены теплоты набухания во всей возможной области концентраций, т. е. от $\omega_2 = 0$ до $\omega_2 = 0,5$, где

ω_2 — весовая доля привитого сополимера. Результаты приведены на рис. 2. На этот же рисунок нанесена кривая зависимости интегральных теплот растворения исходного полистирола в бензole¹.

Используя кривые рис. 2, мы определили методом пересечения отрезков [5] изменения парциальных удельных энталпий бензола в системе полистирол — бензол и привитый сополимер — бензол. Результаты даны в табл. 1.

Таблица 1

Изменения парциальных удельных энталпий бензола с концентрацией, кал/г

ω_2 , весовая доля полимера	$-\Delta\bar{H}_1$, в системе привитый сополимер — бензол	$-\Delta\bar{H}_1$, в системе полистирол — бензол
0,570	0	—
0,700	0	0
0,800	2,6	—
0,820	5,1	3,9
0,850	—	7,3
0,860	—	8,7
0,870	9,5	—
0,890	—	25,2
0,920	14,3	—
0,940	21,9	27,1
0,950	21,9	28,9
0,970	21,9	28,9
0,980	21,9	28,9
0,990	—	28,9

Для вычисления парциальной энтропии смешения бензола были использованы значения $\Delta\bar{Z}_1$ (рис. 4), подсчитанные по изотермам, и значения $\Delta\bar{H}_1$ (табл. 1). Зависимость $T\Delta\bar{S}_1$ бензола от концентраций раствора для полистирола и привитого сополимера приведена на рис. 5.

Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям изменение изобарного изотермического потенциала растворителя в системе полимер — растворитель является мерой сродства указанных компонентов друг к другу [8]. Как и следовало ожидать, прививка полиакриловой кислоты к полистиролу вызвала уменьшение сродства полученной системы к бензолу по сравнению с исходным полистиролом (рис. 4). Это уменьшение значения $\Delta\bar{Z}_1$, как показывает определение интегральных теплот набухания привитого сополимера (рис. 1), обусловлено снижением положительного теплового эффекта с 4,8 кал/г полимера для исходного полистирола до 3,6 кал/г для привитого сополимера. Следовательно, снижение отрицательной величины энергетической составляющей изобарного потенциала на 1,2 кал/г полимера приводит к тому, что привитый сополимер лишь ограниченно набухает в бензоле. Но значение положительного теплового эффекта $Q = 3,6$ кал/г полимера еще достаточно для того, чтобы привитый сополимер имел высокий предел набухания ($\omega_2 = 0,5$). Учитывая данные рис. 1, можно сказать, что дальнейшее увеличение процента привитой полиакриловой кислоты приведет к получению привитого сополимера, имеющего очень незначительную теплоту набухания и практически, по-видимому, не набухающего в бензоле.

Представлялось интересным сравнить величины интегральных теплот

¹ Изменения энталпии, энтропии, изобарного потенциала в системе полистирол — бензол для полистирола с молекулярным весом 300 000 определены ранее в работе [4].

изотермы сорбции бензола. Для определения сорбции использовалась сорбционная установка, описанная в работе [6]. В качестве сорбируемой жидкости был выбран бензол, в котором хорошо растворяется исходный полистирол и в котором набухает привитый сополимер. На рис. 3 представлены изотермы сорбции бензола полистиролом и привитым сополимером при 25°. Из рисунка видно, что сорбционная способность привитого сополимера уменьшилась по сравнению с полистиролом. Картина аналогична случаю сорбции воды привитым сополимером из целлофана и поликарилонитрила [7].

Парциальные энтропии смешения бензола.

смещения с бензолом привитого сополимера и механической смеси из полистирола и полиакриловой кислоты одинакового процентного состава. Эти величины составляют соответственно +3,6 кал/г полимера и +4,1 кал/г смеси.

Однаковый порядок интегральных теплот смешения, вероятно, свидетельствует о близости макроструктур привитого сополимера и механической смеси. Если механическая смесь представляет собой систему из мелких агрегатов полистирола и агрегатов полиакриловой кислоты, то, очевидно, можно рассматривать макроструктуру такой смеси как совокупность двух фаз, каждая из которых состоит из микроучастков, составленных макромолекулами одинаковой химической природы. По-видимому, аналогичная картина имеет место и для привитого сополимера дифильного типа, о чем уже высказывались предположения в некоторых работах [9].

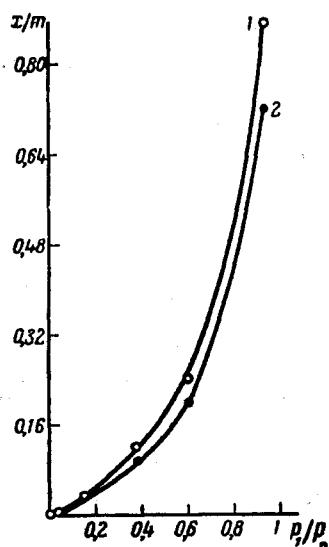


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной упругости пара бензола (P_1/P_0) от количества поглощенного бензола на г полимера (x/m).

1 — ПСТ; 2 — привитый сополимер из ПСТ и ПАК

Рис. 4. Изменение $\Delta\bar{Z}_{\text{уд}}$ в зависимости от состава раствора

1 — ПСТ — бензол; 2 — привитый сополимер из ПСТ и ПАК — бензол

— изобарный потенциал; — полимер — растворитель

Небольшая разница в интегральных теплотах смешения привитого сополимера и механической смеси, можно полагать, вызвана экранирующим действием полиакриловой кислоты при проникновении бензола в полистирольные участки.

Далее следует рассмотреть влияние прививки на второе слагаемое изобарного потенциала — на энтропийный эффект. Теоретически можно было ожидать, что прививка полиакриловой кислоты к полистиролу вызовет ожесточение и разрыхление в системе привитого сополимера, что должно проявиться в росте отрицательного значения $T\Delta\bar{S}_1$ по сравнению с исходным полистиролом. Это предположение и было высказано нами ранее [2]. С другой стороны, если учесть, что полиакриловая кислота, подобно поливиниловому спирту [10], должна иметь плотную упаковку и положительное значение $T\Delta\bar{S}_1$, то можно было предполагать уплотне-

ние упаковки в привитом сополимере по сравнению с исходным полистиролом. Этот факт должен был бы вызвать уменьшение энтропийной петли в отрицательной области. Рис. 5 показывает, что именно последнее предположение, по-видимому, отвечает действительности.

Уплотнение упаковки в привитом сополимере можно, вероятно, представить как результат проникновения молекул полиакриловой кислоты в микропустоты рыхлоупакованного полистирола.

Таким образом, термодинамическое исследование процесса набухания привитого сополимера из полистирола и полиакриловой кислоты показывает, что в процессах набухания определяющую роль играет энергетический эффект. Энтропийный эффект, оставаясь отрицательным, как и в исходном полистироле, несмотря на уменьшение своей абсолютной величины, не благоприятствует процессу набухания.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность К. В. Топчиевой, любезно представившей возможность выполнить исследования по сорбции.

Выводы

1. Определены интегральные теплоты набухания привитых сополимеров из полистирола и полиакриловой кислоты в бензоле; получена изотерма сорбции бензола привитым сополимером с содержанием полиакриловой кислоты 29 мол.%; рассчитаны величины $\Delta\bar{Z}_1$ и $T\Delta\bar{S}_1$.

2. Показано, что в процессе ограниченного набухания привитого сополимера определяющую роль играет энергетический эффект, величина которого, снижаясь по сравнению с исходным полистиролом, способна обеспечить лишь ограниченное набухание.

3. Найдено, что энтропийный эффект не благоприятствует набуханию, но по своей абсолютной величине он возрастает по сравнению с исходным полистиролом. На основании этого факта высказано предположение, что акт прививки приводит к заполнению микропустот в исходном полистироле привитой полиакриловой кислотой.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
1 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН ССРР, 129, 1093, 1959.
2. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959.
3. В. А. Каргин, С. П. Папков, Ж. физ. химии, 7, 483, 1936.
4. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
5. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М., 1952.
6. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 485, 1948; 14, 367, 1952.
7. N. Geacintov, Y. Stannett, E. W. Abrahams, Makromol. Chemie, 36, 52, 1959.
8. А. А. Тагер, Успехи химии, 27, 481, 1958.
9. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.
10. А. А. Тагер, М. Иовлева, Ж. физ. химии, 32, 1774, 1958.

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF GRAFT COPOLYMERS WITH THE SOLVENT

M. M. Iovleva, P. V. Kozlov, V. A. Kargin

S u m m a r y

The integral heats of swelling of graft copolymers of polystyrene and polyacrylic acid in benzene have been determined. Isotherms of benzene sorption by the graft copolymer with a polyacrylic acid content of 29 molar per cent have been obtained and the values of $\Delta\bar{Z}_1$ and $T\Delta\bar{S}_1$ have been calculated.

On the example of the above system it has been shown that in the swelling of diphenolic types of graft copolymers a decisive part is played by the energy effect. The entropy effect remaining negative as in the initial polystyrene does not facilitate the swelling process.