

УДК 541.64:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА
В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА**

*A. A. Тагер, A. И. Суворова, Ю. С. Бессонов,
A. И. Подлесняк, И. А. Королева, Л. В. Адамова,
M. B. Чилипопкина*

Хорошо известно, что в растворах полярных жидкостей вследствие образования водородных связей между разнородными молекулами или диполь-дипольного взаимодействия наблюдается взаимная ориентация молекул [1, 2]. Это является результатом сильного взаимодействия между молекулами различного типа, энергия которого превышает энергию взаимодействия между однородными молекулами. Поэтому ориентация сопровождается выделением тепла ($H^{\circ} < 0$) и уменьшением энтропии ($S^{\circ} < 0$).

Ориентация полярных молекул растворителя на полярных группах полимера — тоже известный факт [3—5]. Известно также, что при взаимодействии твердых рыхлоупакованных малополярных полимеров (полистирола и др.) в их порах образуются ориентированные слои из молекул растворителя [6], что сопровождается уменьшением парциальной энтропии.

Недавно Фрисман и Дадиваняном [7, 8] было высказано предположение, что величина и знак собственной оптической анизотропии макромолекул зависят от взаимной ориентации мономерных звеньев цепи и молекул растворителя. В этой связи нам представлялось интересным проведение термодинамических исследований изученных этими авторами систем, а также исследование их диэлектрических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны растворы поливинилацетата (ПВА), отличающиеся величиной и знаком показателя двойного лучепреломления [7]: растворы ПВА в толуоле (Т) и хлорбензоле (ХБ) имеют положительный знак Δn , растворы ПВА в дихлорэтане (ДХЭ) — отрицательный.

ПВА, полученный эмульсионной полимеризацией, очищали от низкомолекулярных примесей переосаждением петролейным эфиром из 5%-ного раствора в ацетоне. Фракцию с молекулярным весом 320 000 (определенено вискозиметрически) отделяли, сушили при 40° в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм) в течение 1 недели. ДХЭ, ХБ, Т очищали от следов влаги длительным выдерживанием над обезвоженным сульфатом натрия и последующей двукратной перегонкой.

Образцы для определения теплот растворения готовили в виде тонких пленок (~ 2 мк) путем изотермического испарения 1%-ного раствора ПВА в ацетоне на полиэтиленовой подложке. Образовавшуюся пленку ПВА отделяли, промывали петролейным эфиром, нарезали на мелкие кусочки и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса.

Образцы для определения диэлектрических свойств растворов ПВА готовили из предварительно набухшего в растворителях полимера. Для этого смесь точных навесок ПВА и растворителя в ампулах замораживали жидким азотом, откачивали до остаточного давления 10^{-2} мм, после чего ампулы зашивали. Ампулы с растворами прогревали при 40° в течение 2 недель. В специальных опытах было установлено, что деструкция полимера при этом не происходит.

Из полученных растворов при давлении 150 кГ/мм² и 60—70° формовали таблетки толщиной 20 мк. Одновременно к таблетке припрессовывали электроды из тонкой ла-

тунной фольги. Потери растворителя при прессовании, а также в процессе измерения диэлектрических свойств раствора тщательно контролировали.

Определение теплот смешения проводили при $26,4^\circ$ на микрокалориметре типа Тиана — Кальве с максимальной чувствительностью $3 \cdot 10^{-3}$ кал/час [9]. Определяли интегральные теплоты разбавления и по методу, предложенному Тагер и Домбек [6], рассчитывали интегральные теплоты растворения во всей области концентраций. Методом пересечения отрезков [10] вычисляли парциальные теплоты смешения $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{H}_2$.

Давление пара растворителя над растворами определяли при $26,4^\circ$ по методу, описанному ранее [11].

Измерение диэлектрических свойств растворов проводили на приборе типа МДЕ-1, имевшего прямой отсчет емкости и $\operatorname{tg} \delta$. Опыты вели при температурах от -30 до 100° на шести фиксированных частотах в области 200 — $20\,000$ Гц. Отсчет емкости и $\operatorname{tg} \delta$ проводили после тридцатиминутной выдержки образцов при заданной температуре; предварительно было установлено, что этого времени достаточно для получения равновесных значений измеряемых величин. Абсолютная ошибка измерения емкости составляла $\pm 0,2$ пФ и 0,02 единиц для $\operatorname{tg} \delta$.

Данные опыта и их обсуждение

Термодинамические исследования проводили для двух систем: ПВА — Т, ПВА — ДХЭ. В таблице приведены значения относительных давлений пара растворителей над растворами ПВА, а на рис. 1 — концентрационная зависимость величин $\Delta\mu_1$, рассчитанных по уравнению

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}, \quad (1)$$

где p_1 и p_1^0 — давление пара растворителя над раствором и чистым растворителем соответственно.

Из этого рисунка видно, что по своему термодинамическому сродству к ПВА эти растворители не отличаются. При $26,4^\circ$ это хорошие раствори-

Данные по сорбции паров толуола и дихлорэтана поливинилацетатом (при $26,4^\circ$)

ПВА — Т		ПВА — ДХЭ			
количество сорбированного вещества г/г полимера	моль/г полимера	относительное давление пара p_1/p_1^0	количество сорбированного вещества г/г полимера	моль/г полимера	относительное давление пара p_1/p_1^0
0,018	0,19	0,20	0,086	0,87	0,19
0,125	1,37	0,49	0,193	1,95	0,31
0,241	2,62	0,63	0,613	6,19	0,63
0,442	4,80	0,77	0,807	8,15	0,70
0,520	5,65	0,80	1,135	11,46	0,77
1,336	14,50	0,94	1,628	16,44	0,88

тели данного полимера. Однако тепловые эффекты взаимодействия ПВА с этими растворителями отличаются очень сильно, что отчетливо видно на рис. 2. ПВА растворяется в Т с поглощением, а в ДХЭ — с выделением тепла.

Зная величины $\Delta\mu_1$ и $\Delta\bar{H}_1$, по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 \quad (2)$$

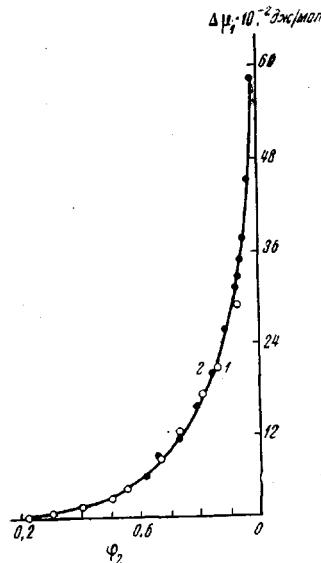


Рис. 1. Концентрационная зависимость изменения химического потенциала растворителя при образовании растворов ПВА в Т (1) и ДХЭ (2)

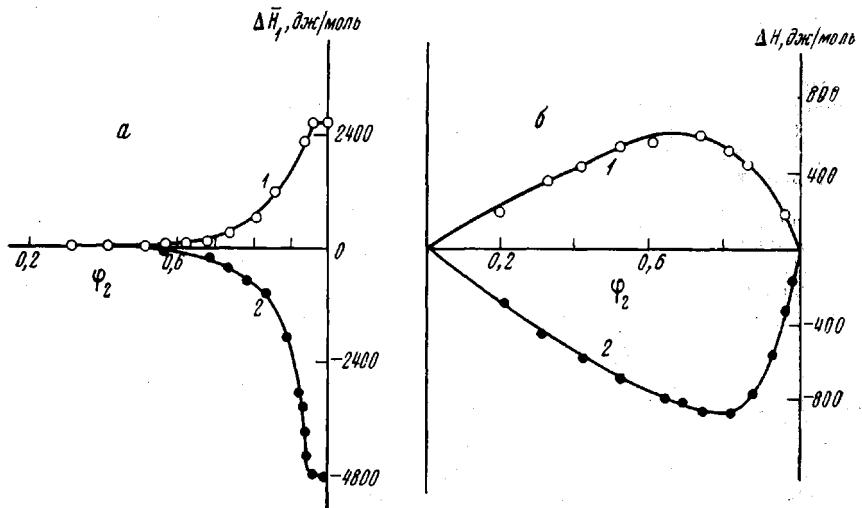


Рис. 2. Концентрационная зависимость парциальной (а) и интегральной (б) энталпии смешения в растворах ПВА в Т (1) и в ДХЭ (2)

расчитывали парциальную энтропию смешения растворителя $T\Delta\bar{S}_1$, концентрационная зависимость которой представлена на рис. 3. Из рисунка следует, что парциальная энтропия смешения Т с ПВА во всей области составов положительна; первые порции ДХЭ поглощаются ПВА также

с увеличением энтропии, однако меньшим, чем в случае Т, а в области концентрации от $\varphi_2 = 0,92$ до $\varphi_2 = 0,97$ $\Delta S_1 < 0$.

С точки зрения современных представлений [12, 13] энтропия смешения может быть представлена суммой комбинаториальной энтропии смешения $\Delta S_{\text{комб}}$, являющейся результатом перестановок из разнородных молекул, и некомбинаториальной энтропии $\Delta S_{\text{некомб}}$, которая есть результат взаимодействия между молекулами

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}} \quad (3)$$

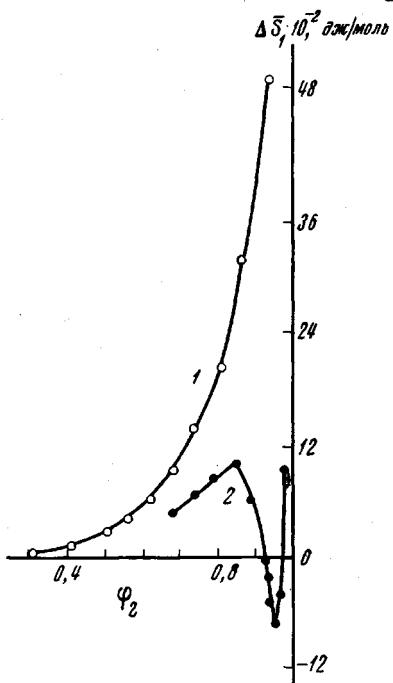


Рис. 3. Изменение $T\Delta\bar{S}_1$ при образовании растворов ПВА в Т (1) и в ДХЭ (2)

такому значительному уменьшению некомбинаториальной энтропии, что по абсолютной величине $|\Delta S_{\text{некомб}}| > |\Delta S_{\text{комб}}|$. Тогда, полная энтропия смешения будет отрицательна $\Delta S_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_1 < 0$. Исходя из изложенного, данные рис. 3 можно истолковать в том смысле, что в растворе ПВА

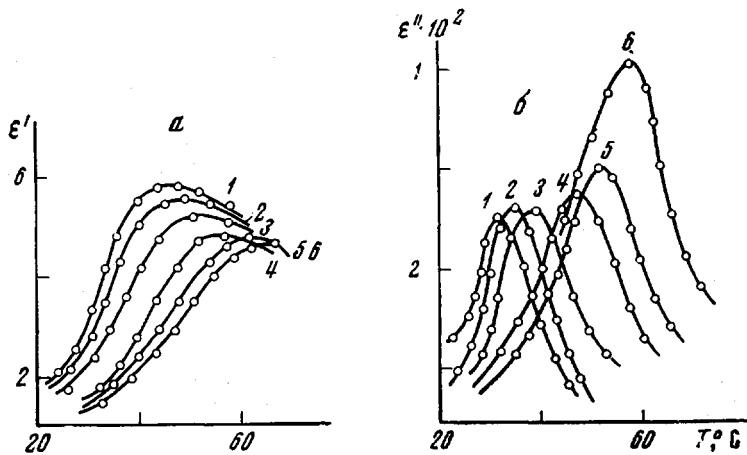


Рис. 4. Температурно-частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) в растворе ПВА в Т; $\varphi_2 = 0,95$

1 — 200; 2 — 400; 3 — 1000; 4 — 5000; 5 — 10 000; 6 — 20 000 Гц

молекулы ДХЭ находятся в более ориентированном состоянии, чем молекулы Т.

Диэлектрические свойства растворов ПВА. На рис. 4 приведена температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' ($\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$). Для всех остальных исследованных растворов при $\varphi_2 = 0,70—0,95$ кривые имели аналогичный вид.

В области дисперсии величина ϵ' уменьшается при повышении частоты. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры выражается колоколообразной кривой, максимум на которой смещается в сторону низких температур по мере увеличения концентрации растворителя, а абсолютное значение ϵ'' растет с увеличением частоты электрического поля.

Изменение ϵ' и ϵ'' в зависимости от температуры и частоты свидетельствует о релаксационном характере установления дипольной поляризации в растворе. Температурная область, в которой наблюдается максимум потерь, соответствует области дипольно-сегментальной релаксации (ДС). Наивероятнейшее время релаксации ДС потерь τ вычисляли по уравнению

$$\tau = 1 / 2\pi f_{\max}, \quad (4)$$

где f_{\max} — линейная частота, при которой наблюдается максимум на кривых рис. 4. На основании зависимости $\lg f_{\max} = f(1/T)$, которая в изученном температурно-частотном интервале была прямолинейной, рассчитывали кажущуюся энергию активации $[\Delta U]$ процесса ДС поляризации. Порядок величины ΔU соответствовал значениям, наблюдавшимся другими авторами [14, 15].

Большие величины кажущейся энергии активации и времен релаксации являются отражением кооперативности движения, т. е. свидетельствуют о наличии в концентрированных растворах ПВА крупных мало-движимых кинетических единиц — структур. При разбавлении раствора эти структуры, по-видимому, распадаются, что ведет к постепенному уменьшению ΔU и τ (рис. 5). При этом для растворов одинаковой концентрации обе величины мало зависят от природы растворителя. Это связано, очевидно, с тем, что величина τ отражает среднее время релаксации структур, в то время как природа растворителя может сказываться на спектре времен релаксации.

Для характеристики релаксационного спектра в литературе обычно используют параметр α , определяемый по уравнению Коула — Коула [16] или по уравнению Киркуда [17]. Связь между параметрами, най-

данными по обоим уравнениям, выражается соотношением $1 - \alpha$ (по Коуллу — Коуллу) = α (по Кирквуду).

Если расчет ведется по уравнению Коулла — Коулла, то одно время релаксации отвечает условию $\alpha = 0$, если используют уравнение Кирквуда, то это соответствует $\alpha = 1$.

Полученные нами значения ϵ' и ϵ'' были использованы для построения круговых диаграмм Коулла — Коулла, которые для всех систем имели форму асимметричной дуги. Параметр α определяли графически по методу, предложенному в [18].

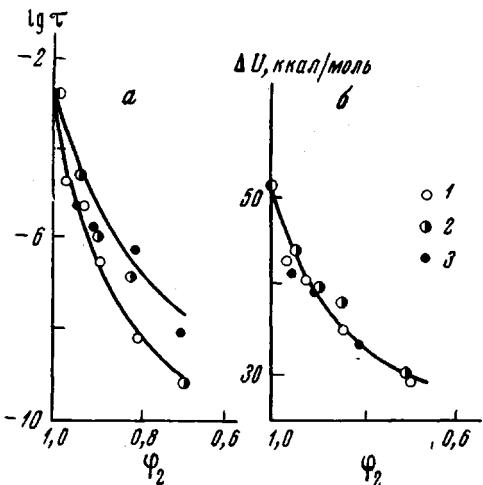


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационная зависимость τ (а) и ΔU (б):
1 — ПВА — Т; 2 — ПВА — ХБ, 3 — ПВА — ДХЭ

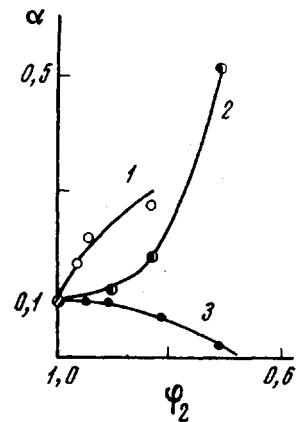


Рис. 6

Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра распределения времен релаксации в растворах ПВА. Обозначения те же, что на рис. 5

Из рис. 6 видно различие в поведении исследованных систем: для раствора ПВА в ДХЭ величина α уменьшается с разбавлением, для двух остальных систем — возрастает.

В соответствии с данными работы [19] $\alpha \rightarrow 0$ отражает расширение спектра времен релаксации, связанное с уменьшением свободы движения релаксирующих единиц. Это наблюдается в растворах ПВА в ДХЭ вследствие очень сильного энергетического взаимодействия между полярными группами полимера и растворителя, приводящего к их взаимной ориентации. Как было показано выше (см. рис. 2, 3), такой процесс сопровождается значительным выделением тепла и уменьшением энтропии растворителя.

В противоположность этому, взаимодействие ПВА с Т и ХБ сопровождается поглощением тепла и положительным изменением энтропии. Следовательно, ориентационные процессы в этих системах менее ярко выражены. Поэтому можно ожидать, что с разбавлением спектр времен релаксации должен сужаться, при этом $\alpha \rightarrow 1$.

Полученные данные подтверждают высказанное Фрисман и Дадиваняном [7] предположение о влиянии ориентационного упорядочения в растворах на знак коэффициента двойного лучепреломления. При этом следует подчеркнуть, что этот ориентационный порядок обусловлен не термодинамическим средством полимера и растворителя, количественной мерой которого является величина $\Delta\mu_1$, а связан с энергией взаимодействия, т. е. с величиной ΔH . При равных или близких значениях $\Delta\mu_1$ (рис. 1) системы могут существенно отличаться ориентационным порядком, что находит отражение в различии величин ΔH и ΔS .

Выходы

1. Исследованы термодинамика растворения поливинилацетата (ПВА) в толуоле (Т), хлорбензоле (ХБ) и дихлорэтане (ДХЭ) и диэлектрические свойства образующихся растворов. Рассчитаны энталпия и энтропия смешения, время релаксации, кажущаяся энергия активации процесса dipольно-сегментальной релаксации и параметр распределения времен релаксации α .

2. Показано, что сильные энергетические взаимодействия полимера с ДХЭ приводят к ориентации молекул растворителя на полярных группах полимера, что сопровождается уменьшением парциальной энталпии и энтропии систем и расширением спектра времен релаксации процесса диэлектрической поляризации. В системах ПВА — Т и ПВА — ХБ наблюдается сужение спектра времен релаксации, связанное с более слабым энергетическим взаимодействием компонентов и меньшей ориентацией молекул растворителя на молекулах полимера.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехиздат, 1956.
2. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 10, 298, 1937.
3. В. А. Каргин, С. П. Папков, Ж. физ. химии, 7, 483, 1936; 9, 631, 1937.
4. Н. Томпа, Polymer Solutions, Butterw. Publ. L., 1956.
5. А. Мюнстер, Z. Electrochem., 56, 525, 899, 1952; Trans. Faraday Soc., 49, 1, 1953.
6. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
7. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиваниан, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
8. Е. В. Frisman, A. K. Dadiyanian, J. Polymer Sci., C16, 1001, 1967.
9. А. И. Подлесняк, Диссертация, 1969.
10. Г. Льюис, М. Рендал, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
11. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
12. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», 1966.
13. Д. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A9, 1814, 1967.
14. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 85, 63, 1964.
15. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 279.
16. К. С. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
17. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
18. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 118.
19. С. Матсуока, И. Ишида, Там же, стр. 285.

INVESTIGATION OF THE ORIENTATION ORDER IN POLY(VINYL ACETATE) SOLUTIONS

A. A. Tager, A. I. Suvorova, Yu. S. Bessonov, A. I. Podlesnyak,
I. A. Koroleva, L. V. Adamova, M. V. Tsilipotkina

Summary

The thermodynamics of dissolution of poly(vinyl acetate) (PVA) in toluene, chlorobenzene and dichloroethane have been studied as well as the dielectric properties of the solutions formed. The enthalpy and entropy of mixing, the relaxation time, the apparent activation energy of dipole-segmental relaxation and the relaxation time distribution value α have been calculated. Strong energetic interactions of the polymer with dichloroethane lead to the orientation of solvent molecules on the polar groups of the polymer, which is attended by a decrease of partial enthalpy and entropy of the systems and also by the broadening of the spectrum of the relaxation times of dielectric polarization. The PVA-toluene and PVA-chlorobenzene systems exhibit a narrowing of the relaxation times spectrum, associated with weaker energetic interaction of the components and lesser orientation of solvent molecules on polymer molecules.