

УДК 541(11+64):532.77

О ТЕРМОХИМИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

A. A. Tager, Ю. С. Бессонов

Получены данные по теплотам смешения олигомерного полиоксипропилендиола (ПОПД) в воде в области расслаивания и теплотам смешения полимеров: нитрата целлюлозы (НЦ) с поливинилацетатом (ПВА), НЦ с ацетатом целлюлозы (АЦ), АЦ с ПВА и поливинилхлорида (ПВХ) с полиметилметакрилатом (ПММА). Для полимерных композиций теплоты смешения рассчитывали по закону Гесса, для чего экспериментально определяли теплоты растворения полимеров и их смесей в общем растворителе.

Система ПОПД – вода, обладающая нижней критической температурой смешения (НКТС), является экзотермической во всей области составов и температур. При $T < \text{НКТС}$, т. е. в области гомогенных растворов, концентрационная зависимость энタルпий смешения выражается плавными кривыми, в области расслаивания ($T > \text{НКТС}$) кривые имеют прямолинейный участок.

Кривые концентрационной зависимости энタルпии смешения НЦ с ПВА непрерывны, система экзотермическая. Для остальных полимерных композиций на кривых энタルпия смешения – состав имеется прямолинейный участок, свидетельствующий о расслаивании. Анализ кривых показал, что температурные коэффициенты растворимости каждого компонента в обоих слоях имеют одинаковый знак, что возможно только при односторонней диффузии одного из компонентов. Из представленных данных следует, что ПВХ диффундирует в ПММА, АЦ в НЦ и АЦ в ПВА. Это сопровождается разрыхлением одной части переходного слоя (в который происходит диффузия) и эндотермическим эффектом и уплотнением другой части переходного слоя, сопровождающимся экзотермическим эффектом, что находится в хорошем согласии с представлениями, развиваемыми Воюцким и Кулезневым.

Термохимические исследования растворов полимеров имеют большое значение, ибо энталпия смешения Δh^∞ связана с внутренней энергией смешения и, следовательно, отражает межмолекулярные взаимодействия, обусловленные химической природой компонентов и расстоянием между ними. Знаки энталпии смешения и ее второй производной по составу связаны с типом критической температуры смешения [1] и часто, располагая данными по теплотам растворения, можно предсказать наличие в системе верхней или нижней критической температуры смешения (ВКТС и НКТС). Термохимические исследования растворов выполнены в основном в области температур выше ВКТС или ниже НКТС, т. е. в области гомогенных растворов [2–4] и только для нескольких систем жидкость – жидкость имеются данные для области температур, в которой растворы расслаиваются [5–7]. Эти работы свидетельствуют о том, что в данной области температур зависимость энталпий смешения от состава имеет прямолинейный участок. При этом, как теоретически показано Смирновой и Морачевским [8], принципиально возможны различные варианты диаграмм теплот смешения, соответствующие различным температурным коэффициентам растворимости (рис. 1).

Представляло интерес провести подобные исследования для систем полимер – растворитель и полимер – полимер.

Физико-химические характеристики полимеров

Полимер	Характеристика образца	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
ПВА	Промыщленный продукт бисерной полимеризации	482
НЦ	Промыщленный продукт, 11,9% N ₂	83
АЦ	Промыщленный продукт, ацетильное число 52%	81
ПВХ	Промыщленный продукт	48
ПММА	То же	78

риметрических измерений готовили в виде тонких пленок толщиной 1—1,5 мкм из 1%-ных растворов в различных растворителях. Кусочки мелконарезанной и тщательно высушенной пленки помещали в ампулу ячейки калориметра. ПОПД представлял собой вязкую жидкость, которую наливали в ампулу.

Водные растворы ПОПД. Температуры смешения ПОПД с водой определяли при 50 и 56°, т. е. выше НКТС, когда система расслаивалась на две фазы. Был использован метод, предложенный в [7] и состоящий в непосредственном смешении компонентов при всех соотношениях. При концентрациях, отвечающих областям, лежащим вне бинодали, образовывались истинные, гомогенные растворы; при концентрациях, отвечающих областям, находящимся внутри бинодали, — эмульсии, со временем расслаивающиеся на два существующих раствора.

Полученные результаты приведены на рис. 2 вместе с ранее полученными кривыми концентрационной зависимости энталпии смешения этой же системы при температурах ниже 45° [4]. Видно, что при $T < \text{НКТС}$, т. е. для гомогенного раствора, концентрационная зависимость теплоты смешения выражается непрерывной кривой. При $T > \text{НКТС}$ она имеет вид, аналогичный представленному на рис. 1, б (II), т. е. состоит из трех участков. Отрезки $OB^{(1)}$, $O^{(1)}B^{(2)}$, $OB_i^{(1)}$ и $O^iB_i^{(2)}$ соответствуют гомогенным растворам, а отрезки $B^{(1)}B^{(2)}$ и $B_i^{(1)}B_i^{(2)}$ отвечают гетерогенной двухфазной области, для которой, как и в работе [7], экспериментальные точки ложатся на прямые линии. Эти прямые (согласно [7]) экстраполировали до концентраций, отвечающих точкам, лежащим на бинодали этой системы (рис. 2, а) при данных температурах. Следовательно, точки $B^{(1)}$, $B^{(2)}$ и $B_i^{(1)}B_i^{(2)}$ отвечают насыщенным существующим растворам.

$O^{(1)}B^{(2)}$, $OB_i^{(1)}$ и $O^iB_i^{(2)}$ соответствуют гомогенным растворам, а отрезки $B^{(1)}B^{(2)}$ и $B_i^{(1)}B_i^{(2)}$ отвечают гетерогенной двухфазной области, для которой, как и в работе [7], экспериментальные точки ложатся на прямые линии. Эти прямые (согласно [7]) экстраполировали до концентраций, отвечающих точкам, лежащим на бинодали этой системы (рис. 2, а) при данных температурах. Следовательно, точки $B^{(1)}$, $B^{(2)}$ и $B_i^{(1)}B_i^{(2)}$ отвечают насыщенным существующим растворам.

В качестве модельных систем использовали водные растворы олигомерного полиоксипропилендиола (ПОПД) с НКТС, равной 45° [4], и некоторые бинарные смеси полимер — полимер: нитратцеллюлоза (НЦ) — поливинилакетат (ПВА); НЦ — ацетат целлюлозы (АЦ); ПВА — АЦ, поливинилхлорид (ПВХ) — полиметилметакрилат (ПММА) [9]. Образец ПОПД имел молекулярный вес 575 и характеризовался узким МВР [10]. Методы его очистки описаны в [4]. Характеристики остальных полимеров приведены в таблице.

Теплоты растворения определяли в микрокалориметре типа Кальве с максимальной чувствительностью 0,007 дж/час. Абсолютная ошибка при измерениях теплот смешения, имеющих порядок 0,5 дж, составляла ±0,02. Образцы калориметрических измерений готовили в виде тонких пленок толщиной 1—1,5 мкм из 1%-ных растворов в различных растворителях. Кусочки мелконарезанной и тщательно высушенной пленки помещали в ампулу ячейки калориметра. ПОПД представлял собой вязкую жидкость, которую наливали в ампулу.

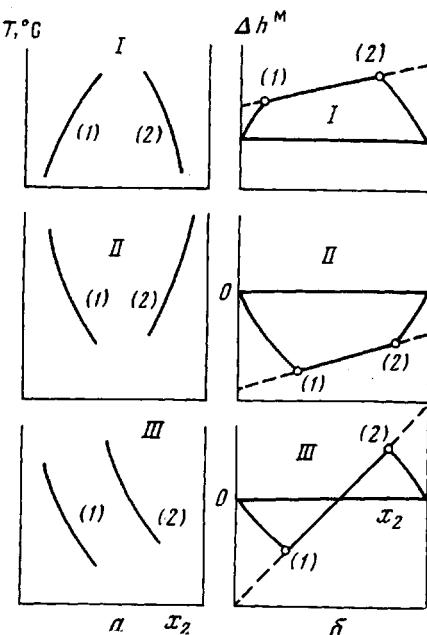


Рис. 1. Различные варианты диаграмм температурной зависимости взаимной растворимости компонентов (а) и соответствующие им диаграммы энталпий смешения (б)

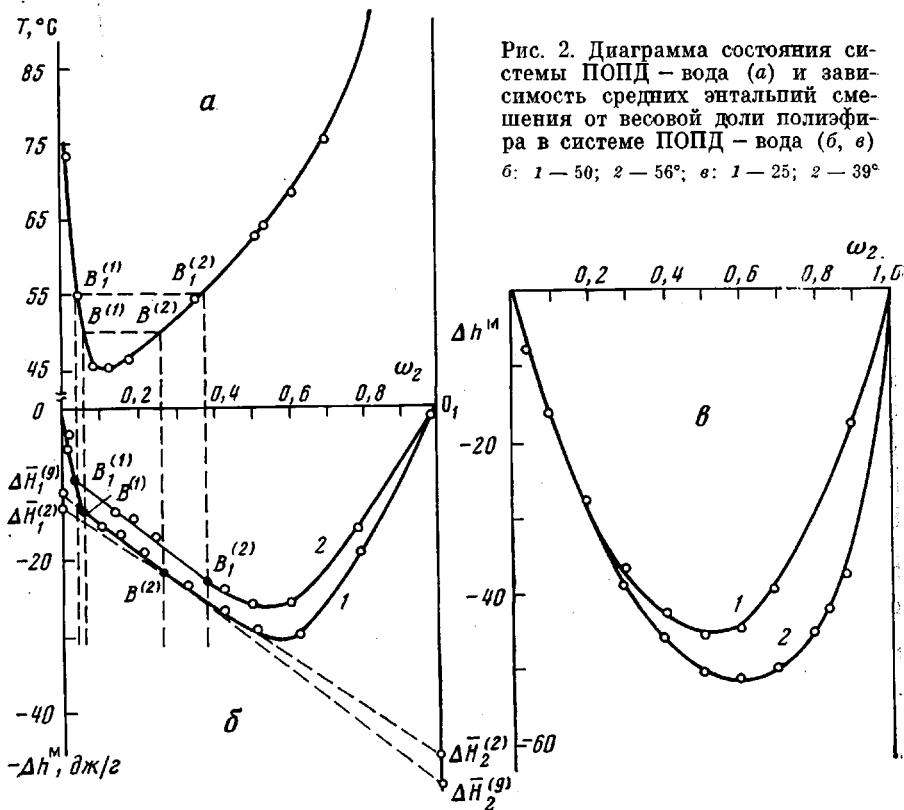


Рис. 2. Диаграмма состояния системы ПОПД – вода (а) и зависимость средних энталпий смешения от весовой доли полизэфира в системе ПОПД – вода (б, в)
б: 1 – 50; 2 – 56°; в: 1 – 25; 2 – 39°

Из рис. 2 следует, что при всех изученных температурах как выше, так и ниже НКТС система ПОПД – вода является экзотермической. Однако температурные коэффициенты теплот смешения выше и ниже НКТС разные: при $T <$ НКТС отрицательные значения теплот смешения возрастают с повышением температуры, а при $T >$ НКТС, наоборот, они возрастают при понижении температуры. Таким образом, критерии НКТС соблюдаются во всей изученной области температур, но при приближении к НКТС как со стороны гомогенных, так и со стороны гетерогенных растворов энталпия смешения становится более отрицательной, т. е. непосредственно в НКТС абсолютное значение Δh^M наибольшее.

Известно, что знак парциальной энталпии растворения компонента $\Delta \bar{H}_i$ определяет температурный коэффициент его растворимости. Это следует из уравнения

$$\frac{\partial x_i}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_i}{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p,T}}, \quad (1)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента; T – абсолютная температура и $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{p,T}$ – изменение химического потенциала компонента с составом. Обе последние величины существенно положительны [1].

Пользуясь методом пересечения отрезков [11], т. е. проведя, например, касательные к точкам $B^{(1)}$ и $B^{(2)}$ и продолжая их до пересечения с осями ординат, получаем величины парциальных теплот смешения обоих компонентов при образовании насыщенных растворов, т. е. $\Delta \bar{H}_1^{(1)}, \Delta \bar{H}_1^{(2)}, \Delta \bar{H}_2^{(1)}$ и $\Delta \bar{H}_2^{(2)}$. (На рис. 2, б показан расчет этих величин для точки $B^{(2)}$.) По существу это разности энталпий каждого компонента

в одном из насыщенных растворов r и чистых компонентов H_1^0 и H_2^0 . Как следует из рис. 2, все величины $\Delta\bar{H}_i^{(r)}$ отрицательны, и если подставить каждую из них в уравнение (1), то окажется, что растворимость обоих компонентов в каждом из слоев должна уменьшаться с повышением температуры. Для систем с жидкостным расслоением это вообще невозможно, ибо с изменением температуры растворимость i -го компонента в одном слое возрастает, а в другом — уменьшается, и в критической точке составы фаз становятся равными. Следовательно, уравнение (1) не применимо для систем с жидкостным расслоением.

Смирнова и Морачевский [8] предложили другое уравнение, для чего они ввели еще два параметра $\Delta\bar{H}_1^{(s)}$ и $\Delta\bar{H}_2^{(s)}$, равные отрезкам ординат, которые отсекаются продолжением прямой $B^{(1)}-B^{(2)}$ (рис. 2, б). Тогда для температурного коэффициента растворимости каждого компонента в каждом слое можно написать уравнение

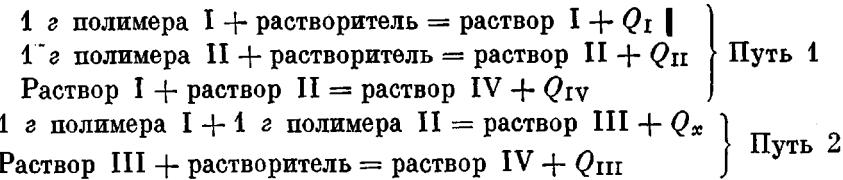
$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)^{(r)} = \frac{\Delta\bar{H}_i^{(r)} - \Delta\bar{H}_i^{(s)}}{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{p,T}} \quad (2)$$

Из этого уравнения следует, что температурный коэффициент растворимости определяется не самой теплотой растворения, а разностью величин $\Delta\bar{H}_i^{(r)} - \Delta\bar{H}_i^{(s)}$, которая имеет разные знаки для одного и того же компонента в двух существующих слоях. Ниже приведены рассчитанные параметры уравнения (2) и температурные коэффициенты растворимости ПОПД в воде при 50°.

Параметры	$\Delta\bar{H}_1^{(2)}$	$\Delta\bar{H}_1^{(g)}$	$\Delta\bar{H}_1^{(2)} - \Delta\bar{H}_1^{(g)}$	$\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial T}$	$\Delta\bar{H}_2^{(2)}$	$\Delta\bar{H}_2^{(g)}$	$\Delta\bar{H}_2^{(2)} - \Delta\bar{H}_2^{(g)}$	$\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial T}$
Слой I	-4	-11,5	7,5	>0	-120	-50	-70	<0
Слой II	-12,5	-11,5	-1	<0	-47	-50	3	>0

Видно, что растворимость компонента с повышением температуры возрастает, если разность величин, стоящих в числителе, положительна, и наоборот, т. е. уравнение (2) описывает жидкостное расслоение растворов олигомеров.

Система полимер — полимер. Теплоты смешения полимеров прямым путем определить нельзя, и для этого пользуются законом Гесса [12]. Нами также был использован этот метод, для чего записывали следующие термохимические уравнения:



Теплота растворения, определенная при постоянном давлении и температуре ΔH_p , не зависит от пути процесса. Поэтому

$$Q_I + Q_{II} + Q_{IV} = Q_x + Q_{III} \quad (3)$$

Раствор III — это смесь полимеров, а Q_x — искомая теплота их смешения, которая рассчитывается по уравнению

$$Q_x = Q_I + Q_{II} + Q_{IV} - Q_{III} \quad (4)$$

Известно, что для получения правильных результатов необходимо брать такое количество растворителя, чтобы дальнейшее его прибавление не со-

проводжалось тепловым эффектом [12]. Поэтому мы определяли интегральную теплоту растворения полимеров и их смеси в одном и том же растворителе при образовании разбавленных растворов (концентрация $\approx 1\%$). Опыт показывает, что при смешении таких разбавленных растворов двух полимеров тепловой эффект равен нулю ($Q_{IV}=0$).

Смеси полимеров готовили из растворов, варьируя соотношения полимерных компонентов, и для расчета величин Q_x использовали уравнение

$$Q_x = \omega_1 Q_1 + \omega_2 Q_{II} - Q_{III}, \quad (5)$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли полимеров в смеси, т. е. в растворе III. Таким образом получали значения Q_x , отнесенные к 1 г смеси полимеров, т. е.

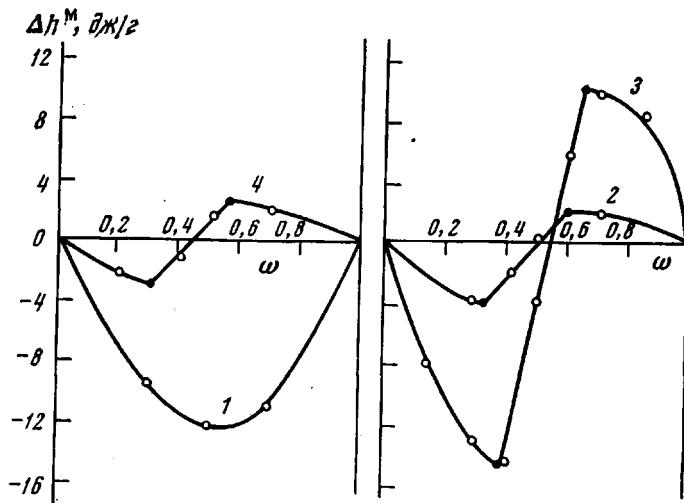


Рис. 3. Зависимость средних энталпий смешения полимеров от состава для систем ПВА – НЦ (1), ПВА – АЦ (2), АЦ – НЦ (3) и ПВХ – ПММА (4)

средние энталпии смешения Δh_p^m . Зависимость этих величин от состава смеси приведена на рис. 3. Для системы НЦ – ПВА концентрационная зависимость Δh^m выражается плавной кривой, что обычно наблюдается для гомогенных растворов (рис. 2). Это находится в хорошем согласии с результатами Добри и Бойер-Кавеноки, согласно которым данная система является одной из немногих систем, не расслаивающихся в растворе [13]. Для этой системы $\partial^2 g^m / \partial x_2^2 > 0$ (g^m — средняя свободная энергия), т. е. она термодинамически устойчива во всей области составов [14, 15].

Для всех остальных систем концентрационная зависимость величин Δh^m выражается кривыми с прямолинейным участком, что, как указано выше, характерно для области расслаивания. При этом наблюдается тип диаграмм, изображенный на рис. 1, б (диаграмма III). В этих случаях температурный коэффициент растворимости компонентов зависит не от знака парциальной энталпии смешения, а от знака разности $\Delta \bar{H}_1^{(r)} - \Delta \bar{H}_1^{(g)}$.

Из рис. 4 следует, что для первого компонента A разности $\Delta \bar{H}_1^{(1)} - \Delta \bar{H}_1^{(g)}$ и $\Delta \bar{H}_1^{(2)} - \Delta \bar{H}_1^{(g)}$ положительны, а для второго компонента $\Delta \bar{H}_2^{(1)} - \Delta \bar{H}_2^{(g)}$ и $\Delta \bar{H}_2^{(2)} - \Delta \bar{H}_2^{(g)}$ — отрицательны.

Если подставить эти величины в уравнение (2), то будет видно, что температурный коэффициент растворимости одного полимерного компонента в обоих слоях положителен ($\partial x_1^{(1)} / \partial T > 0$; $\partial x_1^{(2)} / \partial T > 0$), а другого — отрицателен ($\partial x_2^{(1)} / \partial T < 0$; $\partial x_2^{(2)} / \partial T < 0$). Это означает, что при повышении

температуры в одном слое концентрация обоих компонентов возрастает, в другом — уменьшается. Следовательно, состав фаз никогда не может быть одинаковым, т. е. не может быть критических температур смешения. Для двух низкомолекулярных жидкостей и даже для растворов в них полимеров этот случай маловероятен, а для систем полимер — полимер он, по-видимому, реализуется.

Согласно существующим представлениям, в зоне контакта двух полимеров образуется переходный слой [16], который схематически можно представить в виде двух слоев (рис. 5). Слой I представляет собой раствор сегментов полимера A в полимере B (AB), а слой II — раствор сегментов

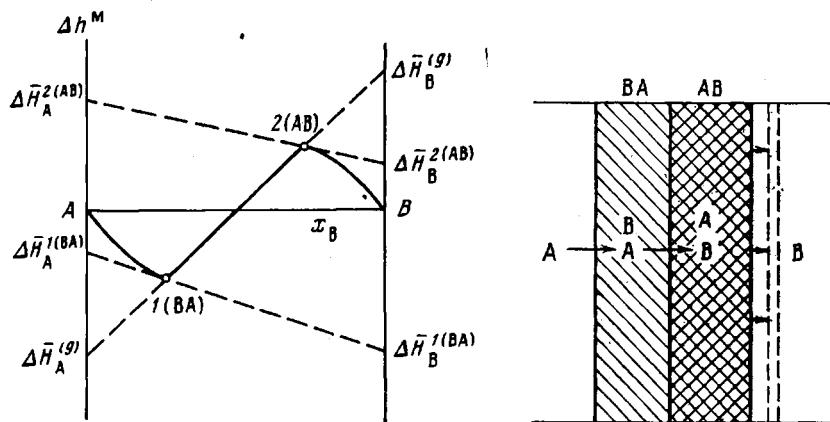


Рис. 4. Расчет парциальных энталпий смешения в расслаивающейся системе

Рис. 5. Схематическое строение переходного слоя

полимера B в полимере A (BA). С повышением температуры оба слоя обогащаются одним полимером, например, полимером A, что можно представить себе только при односторонней диффузии этого полимера. При этом первый слой будет по составу приближаться к чистому полимеру A, а второй обогащается полимером A, т. е. межфазная граница должна перемещаться в сторону второго полимера. Именно такая картина наблюдалась в [17], где показано, что ПВХ диффундирует в ПММА. Из рис. 3 можно сделать заключение о преимущественной диффузии ПВХ в ПММА, АЦ в НЦ и АЦ в ПВА. При этом в согласии с представлениями, развивамыми Кулезневым и Воюцким, один слой разрыхляется, а другой уплотняется [18, 19]. Из рис. 3 видно, что разрыхляется тот слой, в который диффундируют сегменты другого полимера. Они внедряются в межструктурные пространства полимера B, раздвигают имеющиеся структурные образования, на что затрачивается энергия. Поэтому этот процесс является эндотермическим (правые ветви кривых на рис. 3). Слой ВА, приближающийся к чистому полимеру A, постепенно уплотняется, макромолекулы A сближаются, межцепное взаимодействие возрастает, что сопровождается экзотермическим эффектом (левые ветви кривых рис. 3).

НЦ с ПВА смешиваются во всей области составов экзотермически, что связано, по всей вероятности, с преимущественным взаимодействием групп, принадлежащих полимерам разного типа, и возможностью укладки их макромолекул в совместные структурные образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Пригожин, Р. Дэфэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
 2. А. А. Тагер, А. И. Подлесная, М. В. Цилипогкина, Л. А. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., A12, 1320, 1970.
 3. А. Н. Liddel, F. L. Swinton, Disc. Faraday Soc., 49, 115, 1970.
 4. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Т. А. Плюснина, В. В. Солдатов, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1991, 1972.
 5. P. Mondain-Monval, Compt. rend., 183, 1104, 1926.
 6. K. Z. Wolf, Phys. Chem., B36, 237, 1937.
 7. В. П. Белоусов, Н. С. Жигунов, А. Г. Морачевский, Вестник ЛГУ, 1961, № 2, 111.
 8. Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, Вестник ЛГУ, 1966, № 16, 94.
 9. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Докл. АН СССР, 205, 1146, 1972.
 10. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 1330, 1969.
 11. Г. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
 12. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг и др., Курс физической химии, т I, Госхимиздат, 1963.
 13. A. Dobry, T. Boyer-Kowenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
 14. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
 15. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
 16. С. С. Вуюцкий, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, Механика полимеров, 1966, 446.
 17. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., A11, 394, 1969.
 18. В. Н. Кулезнев, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.
 19. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Высокомолек. соед., A15, 906, 1973.
-