ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 4

УДК 536.7:532.77:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Г. И. Тарасова, С. А. Павлова, В. В. Коршак

Рассмотрены возможные способы определения термодинамических параметров растворов алифатических полиэфиров — полигексаметиленсебацината и полидекаметиленсебацината — в толуоле, ТГФ и метилэтилкетоне. Показано, что изменение в соотношении сложноэфирная связь — метиленовые группы, начиная с определенного предела, не влияют на невозмущенные размеры алифатических полиэфиров, однако, существенно влияют на термодинамические параметры системы полимер — растворитель — $\varkappa_H$, $\varkappa_S$, что объясняет и разницу между θ-температурами для этих полиэфиров в метилэтилкетоне.

В связи с развитием теории растворов полимеров все большее число работ посвящается определению термодинамических параметров системы полимер — растворитель. Интерес к определению этих параметров объясняется тем, что термодинамические параметры, во-первых, характеризуют процесс растворения, во-вторых, дают оценку жесткости полимерной цепи. Большинство работ этой области исследования связано с полимеризационными полимерами [1—5]: полиизобутиленом [1], поливинилхлоридом [2], полистиролом [3], простыми полиэфирами [4] и т. д. Поэтому представляла интерес оценка термодинамических параметров систем, включающих сложные полиэфиры, основная полимерная цепь которых содержит два вида связей (сложноэфирные и метиленовые), обусловливающих специфику поведения этих полимеров в растворе и в расплаве.

Как было показано в [6], невозмущенные размеры макромолекулярных клубков алифатических полиэфиров уменьшаются с увеличением температуры и диэлектрической постоянной растворителя, поэтому можно ожидать влияния этих переменных и на термодинамические параметры системы полимер — растворитель.

Задача настоящей работы — определение термодинамических параметров и сравнение оценок термодинамической жесткости полимерных цепей, получаемых по их невозмущенным размерам и термодинамическим коэффициентам.

В качестве объектов исследования использовали алифатические сложные полиэфиры: полигексаметиленсебацинат (ПГМС) и полидекаметиленсебацинат (ПДНС), характеристика которых дана в [6].

Предварительно высушенные и очищенные толуол, ТГФ и МЭК использовали в качестве растворителей. Теплоты растворения определяли на малогабаритном дифференциальном микрокалориметре, изготовленном в Институте химии природных соединений АН СССР. Смешивание полиэфира с растворителем проводили погружением навески полиэфира, находящейся на плоской подложке над растворителем, в растворитель, объем которого составлял 1 $см^3$.

Параметр взаимодействия Флори $\varkappa$ является функцией изменения свободной энергии взаимодействия сегментов полимера с растворителем [7]

$$\varkappa=\varkappa_H+\varkappa_S, \qquad (1)$$

где $\varkappa_H$ и $\varkappa_S$ — тепловая и энтропийная составляющие.

Уравнение Фиксмана — Штокмайера [8]

$$[\eta]=K_\theta M^{1/2}+0{,}51\Phi_0 BM \qquad (2)$$

дает возможность по экспериментальным значениям характеристической вязкости и молекулярным весам фракций оценить параметр $\varkappa$ для макромолекулярных клубков полимеров, поведение в растворе которых подчиняется поведению гауссовых непротекаемых клубков, так как

$$B=\frac{\bar{v}_2^{\,2}}{V_1 N_A}(1-2\varkappa), \qquad (3)$$

где $\bar{v}_2$ — удельный парциальный объем полимера *, V_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро; $K_\theta=\left(\frac{\overline{h_0^2}}{M}\right)^{3/2}\Phi_0$, $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенного макромолекулярного клубка; Φ_0 — постоянная Флори, равная $2{,}87\cdot10^{21}$ *моль*$^{-1}$.

Возможность применения этого уравнения для расчета невозмущенных размеров и коэффициента B доказана тем, что в θ-условиях (МЭК, 33° для ПГМС; МЭК, 44° для ПДНС) показатель степени a в уравнении Марка — Хаувинка равен 0,5 [6]. Как видно из данных табл. 1, невозмущенные размеры макромолекул исследуемых полиэфиров и коэффициенты взаимодействия Флори не зависят от величины мономерного звена, однако оба параметра изменяются с увеличением диэлектрической постоянной растворителя и в меньшей степени с изменением температуры. Для объяснения влияния величины мономерного звена на температуру растворения и θ-температуры (табл. 2) необходимо рассчитать составляющие коэффициента взаимодействия, т. е. $\varkappa_H$ и $\varkappa_S$.

Так как исследуемые полиэфиры — кристаллические полимеры с температурами плавления 71° (ПГМС) и 80° (ПДМС), можно оценить $\varkappa_H$ не только из прямых калориметрических измерений теплот растворения [9, 10] или разбавления [11, 12], но и по данным изменения температуры плавления от объемной доли растворителя согласно уравнению [13]

$$\frac{1}{T_{пл}}-\frac{1}{T_{пл}^{0}}=\frac{RV_2}{\Delta H_{пл}V_1}\left(1-\frac{B^x V_1}{R}\cdot\frac{\varphi_1}{T_{пл}}\right), \qquad (4)$$

где $T_{пл}^0$ — температура плавления полиэфира в блоке; V_1, V_2 — мольные объемы растворителя и звена полиэфира; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления на звено полиэфира; R — газовая постоянная; B^x — функция плотности энергии взаимодействия пары полимер — растворитель. B^x связана с параметрами Гильдербранда δ_1 и δ_2 и тепловым коэффициентом взаимодействия следующими уравнениями:

$$B^x=(\delta_1-\delta_2)^2 \quad (5) \quad [14] \quad \text{и} \quad B^x=\frac{\varkappa_H}{V_1}RT \qquad (6)$$

По знаку коэффициента B^x в уравнении (4) (табл. 2) ТГФ и толуол для исследуемых полиэфиров являются хорошими растворителями ($B^x<0$), а МЭК — индифферентным ($B^x=0$). Равенство рассчитанных параметров Гильдербранда для ПДМС в толуоле и ТГФ подтверждает правильность положения об энергетической природе коэффициента B^x (табл. 2).

При расчете $\varkappa_H$ по теплотам растворения исследуемых полиэфиров необходимо иметь в виду, что теплота смешения $\Delta H_{см}$ кристаллического полимера с растворителем равна: $\Delta H_{см}=\Delta H_{пл}+\Delta H_{вз}$, где $\Delta H_{вз}$ — теплота взаимодействия сегментов полимерной цепи с растворителем.

Визуально было замечено, что при температурах выше 26° для ПГМС и 30° для ПДМС в период термостатирования (1 час) происходит частич-

* Индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Таблица 1

Термодинамические параметры и невозмущенные размеры макромолекул исследуемых полиэфиров

Растворитель	T, °С	ПГМС			ПДМС		
		$\varkappa$ (по уравнению (3))	$\left(\frac{\bar{h}^2_0}{M}\right)^{1/2}$, Å	$\bar{v}_2$, $см^3/г$	$\varkappa$ (по уравнению (3))	$\left(\frac{\bar{h}^2_0}{M}\right)^{1/2}$, Å	$\bar{v}_2$, $см^3/г$
Толуол	25	0,432	1,000	0,9540	0,457	1,000	1,0462
	33	0,439	0,995	0,9837	—	—	—
	44	—	—	—	0,453	0,956	1,1033
ТГФ	20	0,438	1,000	0,9795	0,453	1,000	0,9862
	33	—	0,994	—	—	—	—
	44	—	—	—	—	0,986	—
МЭК	33	0,497	0,940	0,9449	—	—	—
	44	—	—	—	0,506	0,925	1,0178

Таблица 2

Температуры растворения и параметры Гильдербранда для исследуемых полиэфиров

Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	ПГМС			ПДМС		
		температура растворения, °С	B^x, $кал/см^3$	δ_2, $кал^{1/2} \cdot см^{-3/2}$	температура растворения, °С	B^x, $кал/см^3$	δ_2, $кал^{1/2} \cdot см^{-3/2}$
Толуол	2,38	—	—	—	14	—5,16	6,73
ТГФ	7,39	11	—3,46	7,24	13	—5,64	6,63
МЭК	18,50	33	0	9,10	44	0	9,10
Ацетон	20,70	37,5	—	—	48	—	—

Таблица 3

Результаты калориметрических измерений теплот растворения исследуемых полиэфиров

Полиэфир	T, °С	Навеска, $г$	Объемная доля толуола в парах	$\Delta H_{см}$, $кал/г$
ПГМС	26	0,0010	0,146	24,20
	30	0,0016	0,100	12,70
	36	0,0020	0,110	—0,995
	40	0,0020	0,123	—0,670
ПДМС	31,2	0,0016	0,098	23,60
	35,2	0,0016	0,115	14,30
	38,5	0,0027	0,083	4,30
	41	0,0027	0,090	—0,450

ное плавление полиэфиров на подложке. Этим и объясняется тот факт, что определяемые теплоты смешения с увеличением температуры уменьшаются (табл. 3). При температурах 40°, когда исследуемые полиэфиры плавятся в парах толуола, измеряемая теплота смешения становится отрицательной. Теплота смешения таких аморфных полиэфиров представляет собой тепло, выделяющееся в результате взаимодействия звеньев полимера с растворителем и, следовательно, $\Delta H_{вз} = -0{,}670$ и $-0{,}450$ $кал/г$ для ПГМС при 40° и ПДМС при 41° соответственно. Подтверждением этого является экзотермическая теплота растворения в толуоле модельного соединения — диоктилового эфира себациновой кислоты (ДОЭСК): $\Delta H_{см,\ 26°} =$

$=-0{,}775$ *кал/г*; $\Delta H_{\text{см, 40°}}=-0{,}730$ *кал/г*. Тепловые параметры взаимодействия, рассчитанные по теплотам растворения аморфных полиэфиров, т. е. $\varkappa_H=\Delta H_{\text{вз}}/RT\varphi_1\varphi_2$ [9, 10] (φ_1 и φ_2 — объемные доли растворителя и полимера) равны $-0{,}08$ и $-0{,}116$ для ПГМС и ПДМС соответственно. Полученные значения тепловых параметров совпадают по знаку с тепловыми параметрами, рассчитанными по уравнению (6), но меньше по абсолютной величине: $\varkappa_{H\text{ПГМС}}=-0{,}479$ в ТГФ и $\varkappa_{H\text{ПДМС}}=-0{,}935$ и $-0{,}775$ в толуоле и ТГФ соответственно.

Наблюдаемое различие, по-видимому, связано с возможностью предварительного полного плавления полиэфира на подложке. Очевидно, методика оценки тепловой составляющей $\Delta H_{\text{вз}}$ при растворении кристаллических полимеров методом прямого калориметрического измерения нуждается в дополнительных исследованиях.

Учитывая наблюдаемое несоответствие, мы воспользовались еще одним способом оценки тепловой составляющей. В работах [11, 12] предложено рассчитывать тепловые коэффициенты взаимодействия по измеренным теплотам разбавления концентрированных растворов, согласно уравнению

$$\varkappa_H=\frac{\Delta H_{\text{разб}}}{RT\Delta n\varphi_2\varphi_2'},$$

где Δn — изменение числа молей растворителя при разбавлении; φ_2 и φ_2' — объемные доли полимера до и после разбавления.

Ниже приведены $\Delta H_{\text{разб}}$ 3%-ных растворов исследуемых полиэфиров в толуоле от $\varphi_2=2{,}78\cdot10^{-2}$ до $\varphi_2'=1{,}1\cdot10^{-3}$ при 26 и 40°.

Полимер (T, °С)	ПГМС (26)	ПГМС (40)	ПДМС (26)	ПДМС (40)
$\Delta H_{\text{разб}}$, *кал/г*	0,457	0,424	0,506	0,488

Положительные значения теплот разбавления, вероятно, свидетельствуют о разрушении образующихся ассоциатов макромолекул полиэфиров при данной концентрации раствора. Поэтому расчет тепловых параметров по теплотам разбавления в нашем случае не правомерен.

Энтропийные составляющие параметра взаимодействия, рассчитанные по уравнению $\varkappa_S=\varkappa-\varkappa_H$, составляли для ПГМС:

Растворитель (T,°С)	ТГФ (20)	МЭК (33)
$\varkappa_S$	0,917	0,497

и для ПДМС:

Растворитель (T,°С)	Толуол (25)	ТГФ (20)	МЭК (44)
$\varkappa_S$	1,392	1,228	0,506

В МЭК при указанных температурах $\varkappa_H=0$.

В работе Паттерсона [15] отмечается, что влияние растворителя на распределение вращательных изомеров в полимерной цепи может быть не замечено при определении невозмущенных размеров макромолекулярных клубков, но должно оказывать значительное влияние на термодинамику полимерных растворов. Это предположение подтверждается следующими фактами. На основании полученных данных для $\varkappa$ и $(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$ видно лишь влияние диэлектрической постоянной растворителя на эти параметры, в то время как величина мономерного звена на эти параметры практически не влияет. Однако величины $\varkappa_H$ и $\varkappa_S$ для ПГМС больше, чем эти параметры для ПДМС. Это указывает на большую термодинамическую жесткость цепей ПДМС [7], что согласуется с большими температурами плавления, растворения и θ-температурами этого полиэфира, причем разница между температурами растворения в растворителях с большой диэлектрической постоянной практически равна разнице между температурами плавления, т. е. ~10° (табл. 2).

Таким образом, на основании результатов исследования растворения алифатических полиэфиров — ПГМС и ПДМС, определения термодинами-

ческих параметров, невозмущенных размеров макромолекулярных клубков полиэфиров можно сделать следующие выводы.

Изменение в соотношении сложноэфирная связь — метиленовые группы, начиная с определенного предела, не влияет на невозмущенные размеры алифатических полиэфиров, однако существенно влияет на термодинамические параметры системы полимер — растворитель, что проявляется и в разнице между θ-температурами.

Оценка термодинамической жесткости полимерных цепей по невозмущенным размерам и термодинамическим параметрам может не совпадать, когда усиливается влияние взаимодействия между макромолекулами в силу наличия полярных связей в основной цепи полимера.

Выражаем благодарность А. А. Вичутинскому за предоставленную возможность работать на малогабаритном дифференциальном микрокалориметре и за советы при обсуждении результатов.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. E. Eichinger, P. J. Flory,* Trans. Faraday Soc., *64*, 2035, 1968.
2. *R. A. Wessling,* J. Appl. Polymer Sci., *14*, 2263, 1970.
3. *M. Bogdanecky,* Collect. Czechosl. Chem. Com., *34*, 407, 1969.
4. *C. Booth, C. Devoy,* Polymer, *12*, 309, 320, 1971.
5. *M. Bogdanecky,* Collect. Czechosl. Chem. Com., *34*, 2065, 1969.
6. *В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тарасова,* Высокомолек. соед., *Б15*, 219, 1973.
7. *D. Patterson,* Macromolecules, *2*, 672, 1969.
8. *M. Fixman, W. H. Stockmayer,* J. Polymer Sci., *C1*, 137, 1963.
9. *G. Delmas, D. Patterson, T. Soncynsky,* J. Polymer Sci., *57*, 79, 1962.
10. *C. Natters, H. Daoust, M. Rinfred,* Canad. J. Chem., *38*, 1087, 1960.
11. *G. Lewis, A. Johnson,* Polymer, *11*, 335, 1970.
12. *A. Kagemoto, J. Itoi, J. Baba, R. Fujishiro,* Makromolek. Chem., *150*, 255, 1971.
13. *Л. Манделькерн,* Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
14. *Г. Моравец,* Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
15. *D. Gaekle, D. Patterson,* Macromolecules, *5*, 136, 1972.