

УДК 541.64:536.7:547.222

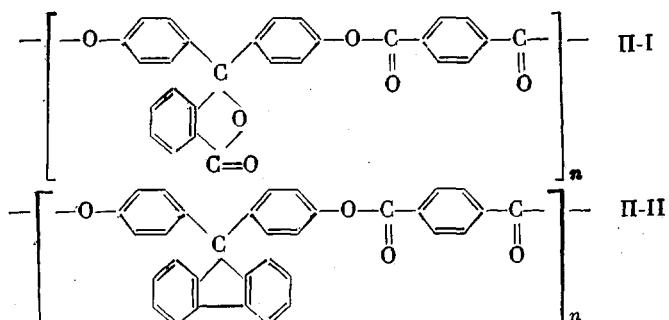
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРДОВЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ
В ХЛОРОФОРМЕ И ТЕТРАХЛОРЭТАНЕ

*Тагер А. А., Колмакова Л. К., Ануфриев В. А.,
Бессонов Ю. С., Жигунова О. А., Виноградова С. В.,
Салаэкин С. Н., Цилипонткина М. В.*

Определены свободные энергии, энталпии и энтропии смешения двух полиарилатов (Д-2 и Д-9) в тетрахлорэтане (TXЭ) и хлороформе. Показано, что TXЭ является лучшим растворителем по отношению к обоим полимерам, чем хлороформ. Оба полимера растворяются в обеих жидкостях экзотермически с очень большими эффектами и с уменьшением энтропии. Теплота и энтропия растворения Д-9 в ХФ более отрицательны, чем в TXЭ, что является следствием его частичной кристаллизации в этом растворителе.

Термодинамическое исследование растворов позволяет получить информацию о сродстве между компонентами, сольватации, степени упорядоченности, т. е. о структуре раствора и т. д.

Данная работа является первым детальным термодинамическим исследованием процесса растворения кардовых ароматических полимеров. Она посвящена изучению растворов двух полиарилатов П-І и П-ІІ, отличающихся природой кардовой группировки, в хлороформе и тетрахлорэтане (TXЭ)



П-ІІ склонен к кристаллизации, поэтому его перед исследованием аморфизировали по ранее описанной методике [1]. Поскольку оба полимера были аморфными, порошкообразными и имели одинаковые молекулярные массы ($\bar{M}_v^I = 96\ 000$, $\bar{M}_v^{II} = 90\ 000$), то различия в термодинамическом поведении их растворов могли быть связаны только с различием в их химическом строении [2].

Были изучены диаграммы состояния растворов, определены теплоты растворения полимеров, давления пара растворителя над растворами и вторые вироильные коэффициенты.

Полиарилаты были получены методом высокотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином (П-І) или фенолфлуореном (П-ІІ) в растворе α -хлорнафталина.

Молекулярная масса определена вискозиметрически с использованием уравнения $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-4} M_v^{0,698}$ [1] и методом светорассеяния.

Растворители очищали по общепринятым методикам.

Диаграммы состояния получали с помощью метода точек помутнения, охлаждая и нагревая с заданной скоростью предварительно приготовленные растворы полимеров. За появлением опалесценции следили визуально.

Давление пара измеряли U-образными ртутными манометрами, вмонтированными в высоковакуумную установку с весами Мак-Бена [3] с чувствительностью спиралей 0,1–0,5 $\text{мм}/\text{мг}$. Точность отсчета уровня ртути повышали с помощью катетометра KM-8. Опыты проводили при 25° и остаточном давлении 10^{-5} – 10^{-6} тор.

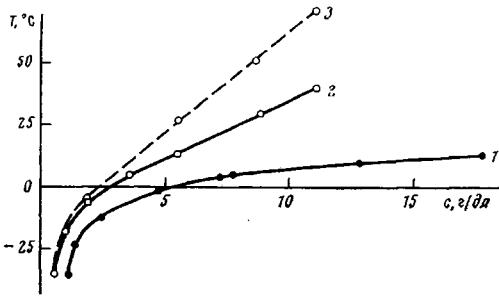


Рис. 1

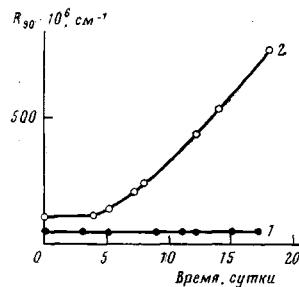


Рис. 2

Рис. 1. Кривые точек помутнения растворов П-II в ТХЭ (1) и хлороформе при скорости охлаждения 0,1 град/мин (2) и через месяц после приготовления растворов (3)

Рис. 2. Изменение релеевского светорассеяния растворов П-II в ТХЭ (1) и хлороформе (2) во времени

Интегральные теплоты растворения и разбавления определяли при 25° с помощью микрокалориметра типа Тиана-Калье с максимальной чувствительностью 0,003 кал/час, и по методу, предложенному ранее [4, 5], рассчитывали интегральные теплоты смещения во всей области составов. Ошибка в определении теплот не превышала 3%.

Светорассеяние измеряли по ранее описанной методике [6]. На основании полученных данных рассчитывали молекулярные массы полимеров и вторые вириальные коэффициенты.

Диаграммы состояния. На рис. 1 представлены кривые точек помутнения свежеприготовленных растворов П-II, полученные со скоростью охлаждения 0,1 град/мин (кривые 1 и 2). При охлаждении растворы П-II в обоих растворителях мутнеют и застуживаются; кривые имеют вид, характерный для кристаллического расслаивания [7]. Кристаллическая структура осадков растворов в хлороформе была обнаружена ранее [1]. Следовательно, растворы П-II в хлороформе и ТХЭ образуют кристаллические студни. Это происходит в среде ТХЭ при более низких температурах, чем в среде хлороформа.

Кривая 1 для системы П-II – ТХЭ является равновесной кривой ликвидуса, и растворы всех концентраций при температурах, отвечающих области выше кривой, остаются прозрачными в течение неограниченно долгого времени. Это хорошо видно из рис. 2, где представлены данные по релеевскому рассеянию света растворами: значение R_{90} растворов П-II в ТХЭ мало и в течение 20 суток не изменяется. Для растворов П-II в хлороформе наблюдается такое же явление, как для растворов полипропилена в хлорбензоле [8], а именно: при хранении растворов их светорассеяние возрастает во времени (рис. 2), и кривая точек помутнения, снятая через месяц, лежит значительно выше (кривая 3, рис. 1). Но эта кривая не является равновесной, так как при температурах, выше ее, через более продолжительное время прозрачный раствор мутнеет. Полученные данные свидетельствуют о том, что в среде хлороформа происходит непрерывное упорядочение полиарилата П-II.

Растворы П-І в обоих растворителях в этой же области температур остаются неограниченно долгое время прозрачными.

Термодинамическое сродство растворителей к полиарилатам. На рис. 3 приведены изотермы давления пара в координатах p_1/p_1^0 — объемная доля компонентов. Для растворов обоих полимеров изотермы для ТХЭ проходят ниже изотерм для хлороформа, т. е. ТХЭ лучше взаимодействует с обоими

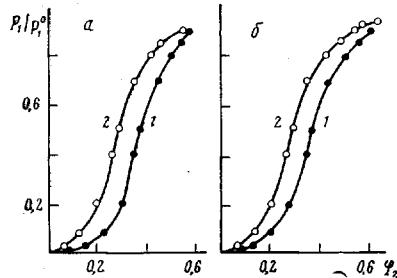


Рис. 3

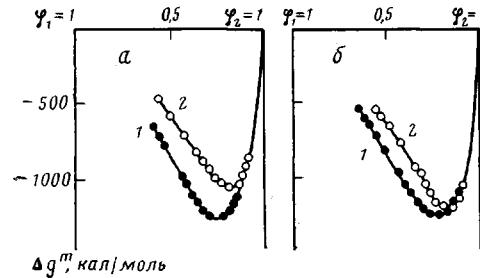


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы давления пара ТХЭ (1) и хлороформа (2) над растворами полиарилатов П-І (а) и П-ІІ (б)

Рис. 4. Зависимость средней свободной энергии смешения полиарилатов П-І (а) и П-ІІ (б) с ТХЭ (1) и хлороформом (2) от объемной доли компонентов

полимерами, чем хлороформ. На основании изотерм были рассчитаны значения химических потенциалов растворителей по уравнению

$$\Delta\mu_i = RT \ln p_i / p_i^0 \quad (1)$$

Химические потенциалы полимеров $\Delta\mu_2$ рассчитывали по уравнению Гиббса — Дюгема, в которое подставляли отношение кажущихся мольных долей

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{x_1^*}{x_2^*} d(\Delta\mu_1) \quad (2)$$

Кажущиеся мольные доли растворителя x_1^* и полимера x_2^* рассчитывали по уравнениям

$$x_1^* = 1 - x_2^*; \quad x_2^* = \frac{M_2^*}{m_1/M_1 + m_2/M_2^*}, \quad (3)$$

где M_1 и M_2^* — молекулярные массы растворителя и основного звена цепи полимера; m_1 и m_2 — массы растворителя и полимера. При расчете $\Delta\mu_2$ пользовались методом приближенного интегрирования [9]. Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, рассчитывали среднюю свободную энергию смешения Δg^m для одного моля раствора по уравнению

$$\Delta g^m = x_1^* \Delta\mu_1 + x_2^* \Delta\mu_2 \quad (4)$$

Зависимость Δg^m от объемной доли компонентов представлена на рис. 4. Все кривые лежат в отрицательной области, причем кривая для ТХЭ для обоих систем проходит ниже кривой для хлороформа, т. е. для последнего величина Δg^m менее отрицательна. Это означает, что ТХЭ имеет большее термодинамическое сродство к обоим полимерам, чем хлороформ. Об этом же свидетельствуют значения параметра Флори — Хаггинса χ_1 , рассчитанные на основании кривых рис. 3 по уравнению

$$\ln(p_1/p_1^0) = \ln(1 - \chi_1 \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (5)$$

Из рис. 5 следует, что χ_1 является убывающей функцией концентрации полимера, и в области высоких концентраций последнего значения χ_1 отри-

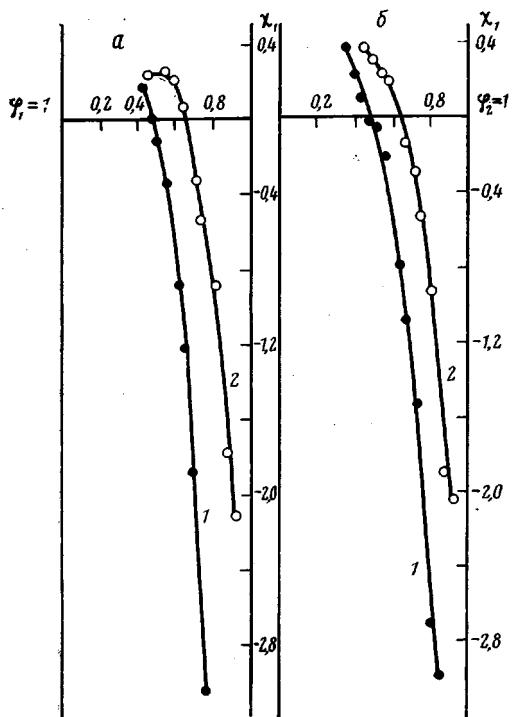


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра χ_1 для полиакрилатов П-І (а) и П-ІІ (б) в ТХЭ (1) и хлороформе (2)

шательны. Аналогичный вид концентрационной зависимости χ_1 был обнаружен Муром [10] для растворов эфиров целлюлозы; недавно было показано, что такой вид зависимости $\chi_1 = f(\varphi_2)$ связан с пористой структурой полимера, которая оказывается в области его высокой концентрации в растворе [11]. Начиная с определенной концентрации, значения χ_1 положительны и совпадают со значениями χ_1 , рассчитанными по данным вторых вироильных коэффициентов, приведенных в таблице. Расчет производили по уравнению

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (6)$$

Как видно из таблицы, значения χ_1 меньше, а A_2 больше для раствора П-ІІ в ТХЭ, чем для раствора в хлороформе. Для последнего χ_1 близко к 0,5 в то время как для системы П-І – хлороформ $\chi_1 = 0,2$ [2]. Очевидно, ухудшением качества растворителя объясняется тот факт, что раствор

Характеристика растворов П-ІІ в хлороформе и ТХЭ

Система	$M_w \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-2}$	χ_1	$\delta_1 \left(\frac{\text{ккал}}{\text{см}^3} \right)^{1/2}$
П-ІІ – хлороформ	200	5,0	0,44	9,3
П-ІІ – ТХЭ	90	7,8	0,37	10,4

П-ІІ в обоих растворителях образует кристаллические студни при температурах тем более высоких, чем больше χ_1 и меньше A_2 , т. е. чем хуже растворитель. Поскольку макрорасслаивания студня не происходит, то концентрационная зависимость Δg^∞ выражается для студней так же, как и

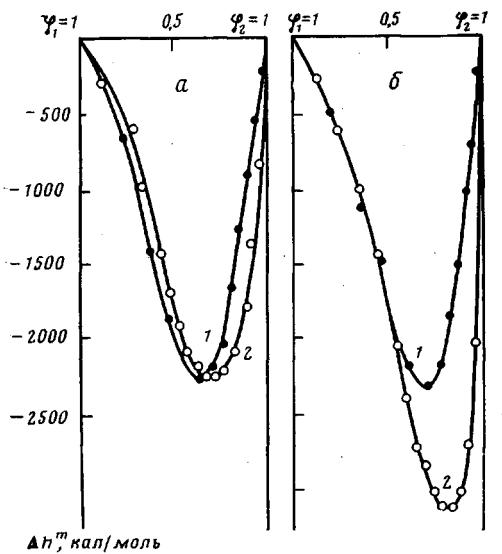


Рис. 6. Зависимость средней энталпии смешения полиакрилатов П-І (а) и П-ІІ (б) с ТХЭ (1) и хлороформом (2) от объемной доли компонентов

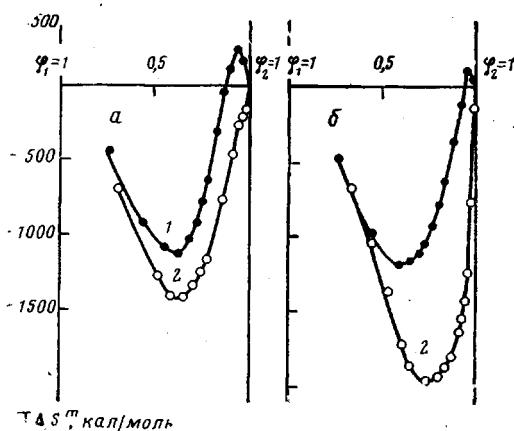


Рис. 7. Зависимость средней энтропии смешения полиакрилатов П-І (а) и П-ІІ (б) с ТХЭ (1) и хлороформом (2) от объемной доли компонентов

для растворов, плавной кривой, лежащей в отрицательной области (рис. 4), т. е. $\frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_2^2} > 0$. Это означает, что все изученные системы ведут себя как

устойчивые. Следовательно, между студнем и раствором термодинамические разницы не обнаруживаются. Это подтверждает известное положение, что между устойчивыми и метастабильными (студень) системами много общего [12].

Энталпия и энтропия смешения. Из рис. 6 следует, что во всей области составов средняя энталпия смешения Δh^m отрицательна, т. е. растворение обоих полимеров происходит экзотермически. Тепловой эффект очень велик, он превышает, например, тепловой эффект растворения ПС в тех же жидкостях в 10–12 раз. При этом наблюдаются большие отрицательные значения энтропии смешения (рис. 7).

Отрицательная энталпия смешения, согласно уравнению

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (7)$$

может быть результатом отрицательного значения ΔU и ΔV , что может быть следствием трех причин.

1. Преимущественного энергетического взаимодействия разнородных молекул, когда энергия контактов $(2\varepsilon_{12}) > (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$. При этом молекулы разнородных компонентов взаимно ориентируются, что сопровождается уменьшением энтропии. Эта так называемая некомбинаториальная энтропия может по абсолютной величине превышать положительную комбинаториальную энтропию, вследствие чего общая энтропия смешения, являющаяся их суммой ($\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}}$), становится отрицательной.

2. Уменьшением объема при смешении (сжатием).

3. Упорядочением молекул одного или обоих компонентов в растворе, приводящим к их кристаллизации. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации равна по величине и обратна по знаку теплоте плавления, которая входит в общий тепловой эффект Δh при растворении кристаллических тел [12]

$$\Delta h^m = x_2 \Delta H_2^{\text{пл}} + \Delta H^{\text{сольв}}, \quad (8)$$

где $\Delta H_2^{\text{пл}}$ — теплота плавления 1 г растворяемого кристаллического вещества; x_2 — его мольная доля в растворе и $\Delta H_2^{\text{сольв}}$ — интегральная теплота сольватации аморфного переохлажденного вещества данным растворителем; $\Delta H_2^{\text{пл}}$ — величина положительная, так как происходит переход порядок — беспорядок.

Может быть обратный случай, когда аморфный полимер кристаллизуется при растворении. Тогда

$$\Delta h^m = x_2 \Delta H_2^{\text{крис}} + \Delta H^{\text{сольв}} \quad (9)$$

П-І в растворе не кристаллизуется, следовательно, $\Delta H_2^{\text{крис}} = 0$, и тепловой эффект представляет собою теплоту сольватации, которая отрицательна, велика и примерно одинакова для растворов его в ТХЭ и хлороформе (рис. 4, а).

Теплоты растворения П-ІІ в этих же растворителях отличаются, и разница между ними является теплотой частичной кристаллизации этого полимера, которая при этих условиях происходит в среде хлороформа. Разность энтропий растворения его в ТХЭ и хлороформе можно принять за энтропию кристаллизации. Отрицательные энталпии и энтропии кристаллизации взаимно компенсируются, что часто наблюдается. Поэтому Δg упорядочения (разница между свободными энергиями растворения П-ІІ в обоих растворителях) мала.

Образующиеся в растворах П-ІІ в хлороформе упорядоченные структуры являются, по-видимому, очень прочными и не разрушаются вплоть до бесконечного разбавления, о чем свидетельствует повышенное значение молекулярной массы П-ІІ, полученное для растворов в хлороформе (таблица). Эти значения представляют собой молекулярные массы тех агрегатов, которые не разрушаются в хлороформе.

Упорядочение полимеров в растворе. Возникает естественный вопрос, выходящий за рамки термодинамики: почему в растворах происходит кристаллизация полимеров и почему именно в данных растворителях кристаллизуется полиарилат П-ІІ?

За последние годы были показаны факты особого влияния растворителя на кристаллизацию полимеров [13]. Так, многие полужесткие полимеры не могут кристаллизоваться без растворителя, и для их кристаллизации должны существовать особые соответствия между строением молекул растворителя и полимера, т. е. должен быть «гармонический» растворитель, который обладал бы одинаковым сродством ко всем участкам макромолекул. По-видимому, хлороформ и ТХЭ являются такими гармоническими

растворителями по отношению к П-II. В них сочетается способность образовывать водородные связи с атомами кислорода карбонильных групп, что экспериментально доказано [14], с одновременной способностью к образованию донорно-акцепторных связей между π-электронами ароматических колец и свободными орбитами атомов хлора. У хлороформа эта способность выражена сильнее, поэтому П-II кристаллизуется в нем при более высоких температурах, но при охлаждении то же самое происходит и в среде ТХЭ. Кристаллизации П-II благоприятствует наличие симметричной флуореновой группировки. Вследствие наличия несимметричной фталидной группировки в этих условиях П-I не кристаллизуется.

Представленный в статье экспериментальный материал позволяет сделать некоторые существенные заключения.

1. Полученные данные отчетливо показывают неприменимость уравнения теории регулярных растворов Гильдебранда, связывающего теплоту растворения с параметрами растворимости компонентов δ_1 и δ_2

$$\Delta H = \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2, \quad (10)$$

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем первого компонента. Для полиарилата $\delta_{\text{ПА}} = 10,3 \text{ кал/см}^3$, для ТХЭ $\delta_{\text{ТХЭ}} = 10,4 \text{ кал/см}^3$. Согласно уравнению (10), энталпия смешения должна быть равна нулю. В действительности растворение сопровождается огромным экзотермическим эффектом.

2. Растворению полиарилатов благоприятствует отрицательный энталпийный член, так как он приводит к более отрицательному значению свободной энергии смешения Δg^m

$$\Delta g^m = \Delta h^m - T \Delta S^m \quad (11)$$

Энтропия смешения, будучи отрицательной, не благоприятствует растворению полиарилатов.

3. На примере раствора П-II в хлороформе наглядно проявляется противоречивое влияние сильных энергетических взаимодействий между полимером и растворителем, которое одновременно способствует сольватации и кристаллизации. В таких случаях следует ожидать образования кристаллосольватов, подобных обнаруженным в работе Толкачева и др. [15]. Для растворов П-II в хлороформе и ТХЭ это требует непосредственного доказательства.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973; С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Деп. ВИНИТИ № 698—75, 1975; РЖХим, 1975, 17C97.
2. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Ю. С. Бессонов, С. Н. Салазкин, Н. И. Трофимова. Высокомолек. соед., A19, 1475, 1977.
3. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
4. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
6. В. М. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Фоминых, О. Л. Замараева, Высокомолек. соед., A18, 286, 1976.
7. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 45.
8. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Р. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., B18, 592, 1976.
9. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
10. В. Мур, Сб. Целлюлоза и ее производные, т. 1, «Мир», 1974, стр. 413.
11. А. А. Тагер, М. В. Цилиноткина, Д. А. Решетъко, Высокомолек. соед., A17, 2566, 1975.
12. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
13. С. Я. Френкель, Дополнение к книге Ф. Х. Джейла «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 496.
14. B. J. Lirova, A. A. Tager, L. J. Lazareva, S. N. Salaskin, Ya. S. Vygodskü, Polymer, 16, 805, 1975.
15. Ю. А. Толкачев, О. П. Фиалковский, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., B18, 563, 1976.