

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541(64+24) : 536.7

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАРДОВОГО ПОЛИАРИЛАТА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ

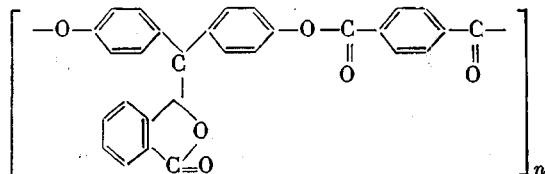
Тагер А. А., Колмакова Л. К., Бессонов Ю. С.,
Салазкин С. Н., Трофимова Н. М.

Определены интегральные теплоты растворения фракций полиарилата, изучена сорбция паров хлороформа на образцах, отличающихся молекулярной массой и пористостью. С увеличением молекулярной массы истинная плотность полимера уменьшается, теплоты растворения становятся более отрицательными и при $M=70\,000$ достигают постоянных значений, не меняющихся с дальнейшим увеличением M . Различие в пористости не оказывается на величинах теплот растворения. Параметры термодинамического сродства полиарилата к растворителю (свободная энергия смешения и параметр взаимодействия χ_1) зависят от пористой структуры полимера в области концентраций, отвечающих весовой доле полимера $\omega_2 < 0,50$, пока при температуре опыта система полимер – растворитель находится в стеклообразном состоянии.

Ароматические кардовые полимеры находят все более широкое применение, что обусловлено их лучшей растворимостью по сравнению с другими полигетероариленами. С этой точки зрения важное значение имеет изучение термодинамики процессов их растворения, однако работы в этом направлении отсутствуют.

Известно, что термодинамические параметры растворения полимеров зависят от их молекулярной массы, пористой структуры и плотности упаковки [1–3]. Кардовые полимеры, синтезированные в среде растворителей, обладают высокоразвитой пористой структурой [4] и разными молекулярными массами. Поэтому мы считали целесообразным начать термодинамические исследования этого класса полимеров с выяснения влияния молекулярной массы и пористости образцов на величину энталпии и свободной энергии смешения.

Объектами исследования служили фракции полиарилата, являющегося продуктом высокотемпературной поликонденсации фенополфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты в среде совола (серия А, образцы Б2, 3, 4) и α -хлорнафталина (образцы Б1, 5) [5]



Фракционирование производили методом осаждения, добавляя *n*-гептан к раствору полиарилата в хлороформе с последующим высаживанием каждой фракции в большой избыток этанола.

Молекулярные массы большинства фракций определяли вискозиметрически при 25° в растворах полимера в тетрахлорэтане, используя уравнение [5]

$$[\eta] = 6,36 \cdot 10^4 M_v^{0,596}$$

Молекулярные массы фракций Б1,5 были определены методом светорассеяния.

Образцы для термодинамических исследований применяли в виде порошков, полученных при фракционировании, и в виде пленок, отлитых при различных условиях из растворов в хлороформе или метиленхлориде на целлофановой подложке. Суммарный объем пор W_0 рассчитывали по сорбции паров метанола или CCl_4 , в которых полиарилат практически не набухает.

Характеристика объектов исследования

Образец, №	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	W_0 , см ³ /г	$d_{ист}$, г/см ³	$d_{каж}$, г/см ³	W_0^{\max} , см ³ /г
A1	1,5	—	—	—	—
A2	2,3	0,40	1,278	0,565	0,99
A3	5,4	0,43	1,258	0,573	0,95
A4	7,0	0,25	1,216	0,370	1,88
A5	12,3	—	—	—	—
A6	17,0	—	1,135	0,621	0,73
A7	17,0	0,19	—	—	—
A8	17,0	0,20	—	—	—
A9	17,0	0,22	—	—	—
A10	17,0	0,23	—	—	—
B1	1,2	0,15	—	—	—
B2	8,0	0,01	—	—	—
B3	8,0	0,21	—	—	—
B4	8,0	0,39	—	—	—
B5	16,0	0,15	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Образцы А1 — А6, Б4 — порошок, остальные — пленка.

Для ряда фракций пикнометрически были определены истинные плотности $d_{ист}$. Пикнометрической жидкостью служил метанол, который смачивает полимер, и в котором он не набухает. Кажущиеся плотности $d_{каж}$ определяли с помощью дилатометра [6], используя ртуть, которая не смачивает полиарилат. По уравнению

$$W_0^{\max} = \frac{1}{d_{каж}} - \frac{1}{d_{ист}} \quad (2)$$

рассчитывали максимальный объем пор [7].

Изучали термодинамическое взаимодействие полиарилата с хлороформом, неограниченно с ним смешивающегося. Полиарилат данного химического строения является аморфным и при набухании в хлороформе не кристаллизуется [8].

Полные интегральные теплоты или энталпии растворения определяли при 25° в микрокалориметре типа Тиана — Кальве с максимальной чувствительностью 0,003 кал/час; навеска — порядка 0,07 г, конечная концентрация раствора 0,6%.

Сорбцию паров хлороформа и метанола изучали с помощью установки, описанной ранее [9], при 25° и остаточном давлении 10^{-5} тор. Чувствительность кварцевых спиралей 0,1—0,5 мм/мг.

В таблице приведены значения молекулярных масс и параметров пористой структуры всех изученных образцов. Видно, что значения W_0 , определенные по сорбции паров органических жидкостей, значительно меньше W_0^{\max} . Это наблюдается и для минеральных сорбентов и связано с тем, что сорбционный метод не дает возможности оценить очень мелкие и очень крупные поры [10], которые имеются у порошкообразных полимеров. Тем не менее можно сказать, что мы располагали образцами полиарилата, обладающими одинаковым значением суммарного объема пор W_0 и различной молекулярной массой M (образцы Б1,5), и образцами, обладающими одинаковой M и различными значениями W_0 (образцы Б2, 3, 4).

Как известно, пористая структура тела, в том числе полимерного, не связана с молекулярной массой, а задается в процессе препарирования образца [11] и зависит от условий, которые при фракционировании трудно соблюдать идентичными. Поэтому никакой связи между кажущейся плотностью и величиной M не имеется. Но истинная плотность образцов, т. е. их плотность в стенках пор, закономерно уменьшается с увеличением M . При этом только образец с достаточно низкой молекулярной массой обладает истинной плотностью, близкой к значениям плотности монолитных образцов полимера данного химического строения, полученных прессованием при высоких температурах [12]. Более высокомолекулярные образцы не образуют столь плотной упаковки. Эти данные являются прямым

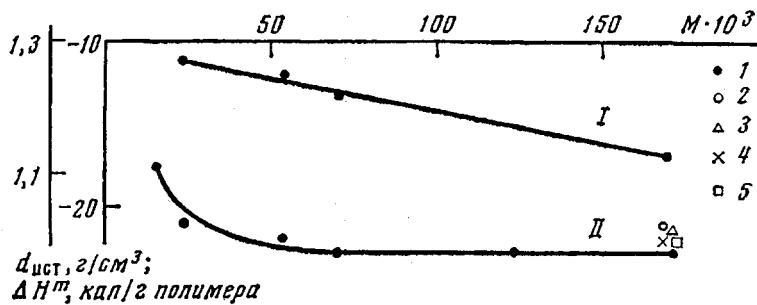


Рис. 1. Зависимость истинной плотности полиарилата (I) и его полной интегральной теплоты растворения в хлороформе (II) от молекулярной массы полимера: 1 - A1-A6, 2 - A7, 3 - A8, 4 - A9, 5 - A10

доказательством положения, высказанного ранее [1, 2] о том, что с увеличением молекулярной массы аморфных стеклообразных полимеров возрастает рыхлость молекулярной упаковки. И это сказывается на величинах теплот растворения.

Интегральные теплоты или энталпии растворения. На рис. 1 представлена зависимость $d_{\text{ист}}$ и полных интегральных теплот растворения ΔH^m различных образцов полиарилата в хлороформе от их молекулярной массы. Из рисунка следует, что растворение всех образцов сопровождается значительным экзотермическим эффектом, который примерно на порядок больше теплоты растворения ПС [2]. Огромные экзотермические тепловые эффекты растворения очень характерны для полимеров, содержащих ароматические кольца в цепи, и этот вопрос будет нами обсужден в дальнейшем. В области $M < 70\,000$ отрицательная величина ΔH^m по мере роста M возрастает и достигает постоянного значения, не изменяющегося с дальнейшим ростом M . В то же время $d_{\text{ист}}$ продолжает уменьшаться. Различия в пористой структуре образцов очень мало скаживаются на величинах ΔH^m . Так, теплоты растворения пленок, приготовленных различными способами и отличающихся суммарным объемом пор, практически одинаковы. Примерно на 5 кал отличаются тепловые эффекты растворения пористых порошков.

Полученные результаты становятся понятными при рассмотрении процесса растворения с точки зрения известного соотношения, связывающего изменение внутренней энергии при растворении с энергией контактов между однородными (ε_{11} и ε_{22}) и разнородными (ε_{12}) молекулами

$$-\Delta U \approx k[-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} + 2\varepsilon_{12}] \quad (3)$$

С увеличением M полимера его истинная плотность $d_{\text{ист}}$ уменьшается, следовательно, уменьшается энергия контактов ε_{22} . Поскольку этот член входит в уравнение (3) с отрицательным знаком, то ΔU должно становиться более отрицательным. Это способствует более отрицательным значениям ΔH^m . Однако энергия контактов между молекулами может чувст-

зововать изменения в расстояниях, если последние малы. Так, например, изменение в расстояниях на два молекулярных радиуса должно приводить к изменению в энергиях контактов в 64 раза ($\varepsilon_{22}=f(1/r^6)$). Но, если молекулы уже достаточно раздвинуты, дальнейшее их раздвижение уже не приводит к изменению величины ΔU , а следовательно, и ΔH^∞ . Поэтому $d_{\text{ист}}$ продолжает уменьшаться, а ΔH^∞ остается постоянной величиной. По этой же причине теплоты растворения практически не зависят от радиуса пор, так как поры представляют собой пустоты не между молекулами, а между надмолекулярными образованиями, и их радиусы значительно превышают межмолекулярные расстояния.

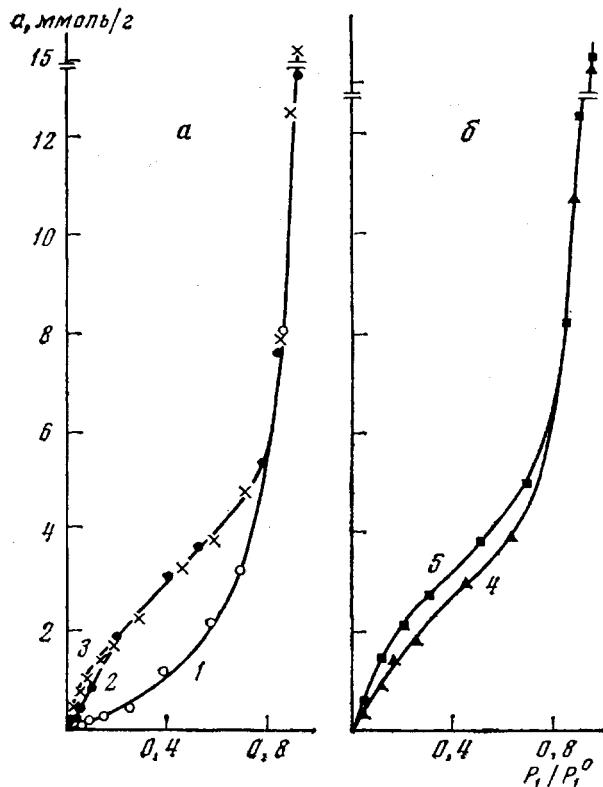


Рис. 2. Изотермы сорбции хлороформа на полиарилате различной пористости (а) и разной молекулярной массы (б). Здесь и на рис. 3: 1 – Б2, 2 – Б3, 3 – Б4, 4 – Б1, 5 – Б5

Свободная энергия смешения. На рис. 2 представлены изотермы сорбции хлороформа на образцах полиарилата, отличающихся пористостью (рис. 2, а) и молекулярной массой (рис. 2, б). В обоих случаях для пористых образцов наблюдаются S-образные кривые с выпуклым начальным участком, что, как было показано ранее [3], является результатом наложения одновременно происходящих процессов набухания полимера в хлороформе и физической адсорбции хлороформа в его порах. Для непористого образца выпуклость на изотерме сорбции выражена очень слабо. Как видно из рисунка, сорбционная способность полимера при малых значениях P_1/P_1^0 возрастает как с увеличением пористости, так и с увеличением молекулярной массы, т. е. увеличением рыхлости упаковки. При определенном значении a , отвечающем весовой доле полимера в набухшем образце $\omega_2 \approx 0,5$, изотермы сорбции сливаются, т. е. структура полимера перестает сказываться на его сорбционной способности.

Представленный на рис. 2 характер изотерм сорбции отражается и на термодинамическом сродстве полиарилата к хлороформу, параметры которого были рассчитаны по приведенным ниже уравнениям [13]

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_i/p_i^0 \quad (4)$$

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{x_1^*}{x_2^*} d(\Delta\mu_1) \quad (5)$$

$$\Delta g^m = x_1^* \Delta\mu_1 + x_2^* \Delta\mu_2 \quad (6)$$

Здесь $\Delta\mu_1$ — разность химического потенциала хлороформа, $\Delta\mu_2$ — тоже полимера, Δg^m — средняя свободная энергия смешения 1 моля растворо-

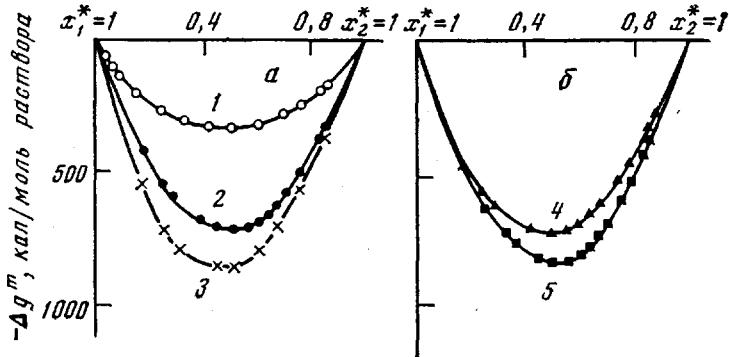


Рис. 3. Зависимость средней свободной энергии смешения полиарилата с хлороформом от кажущейся мольной доли компонентов для образцов разной пористости (а) и разной молекулярной массы (б)

ра, x_1^* и x_2^* — кажущиеся мольные доли растворителя и полимера, рассчитанные по уравнению

$$x_2^* = \frac{m_2/M_2^*}{m_1/M_1 + m_2/M_2^*}, \quad (7)$$

где M_1 и M_2^* — молекулярные массы растворителя и звена цепи; m_1 и m_2 — массы растворителя и полимера.

Из рис. 3 следует, что кривые концентрационной зависимости Δg^m лежат в отрицательной области и выпуклы книзу. Следовательно, вторая производная по составу $\partial^2 g^m / \partial x^2 > 0$, т. е. все изученные системы термодинамически устойчивы [14].

В соответствии с расположением изотерм на рис. 2 в очень большой области концентраций абсолютные величины Δg^m тем больше, чем больше молекулярная масса полимера и чем больше его пористость. Следовательно, при прочих равных условиях большим сродством к одному и тому же растворителю обладают более пористые и более рыхлоупакованные полимеры.

Параметр взаимодействия Флори — Хаггинса, рассчитанный по уравнению

$$\ln p_i/p_i^0 = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (8)$$

(φ_2 — объемная доля полимера), также зависит от молекулярной массы и пористости. Это наглядно показано на рис. 4 и полностью совпадает с выводами работы [3].

Из рис. 4 следует, что для непористого образца χ_1 является возрастающей функцией концентрации, для пористых — убывающей. В области малых φ_2 кривые сливаются, и для системы полиарилат — хлороформ

$\chi_1 = 0,2 - 0,3$. Такие значения χ_1 характеризуют хлороформ как хороший растворитель данного полиарилата.

По всей вероятности, в области больших разбавлений параметр χ_1 должен быть больше для более высокомолекулярного образца по сравнению с низкомолекулярным.

Весь приведенный материал свидетельствует о том, что термодинамическое поведение растворов ароматического карбового полимера подтверждает ранее обнаруженную для других стеклообразных полимеров закономерность: с увеличением молекулярной массы полимера вследствие

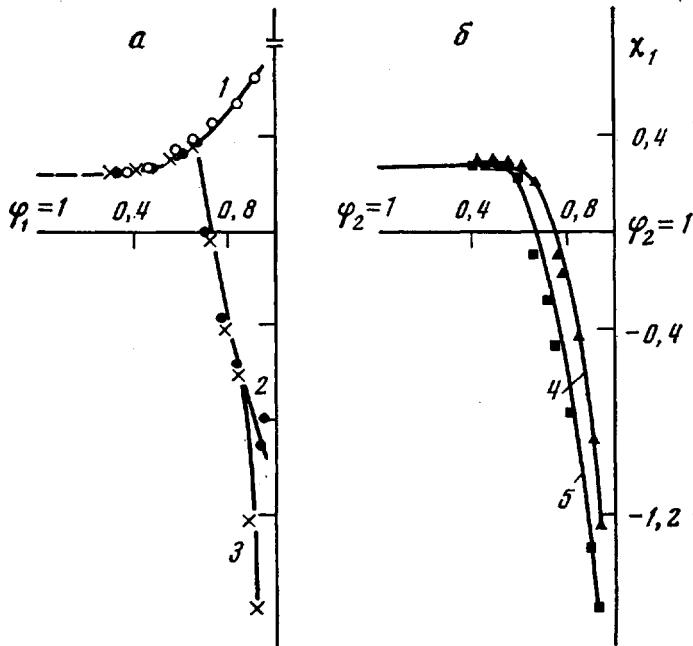


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра χ_1 систем полиарилат — хлороформ для образцов разной пористости (a) и разной молекулярной массы (b): 1, 4 — B1, 2 — B3, 3 — B4, 5 — B5

образования более рыхлой молекулярной упаковки теплоты растворения становятся более отрицательными и достигают постоянных значений. При этом созданная в полимере пористая структура очень мало сказывается на величине теплоты растворения. Сорбционная способность полимера в области малых относительных давлений пара, когда система полимер — растворитель находится в стеклообразном состоянии, зависит и от плотности упаковки и от пористости. С увеличением молекулярной массы полимера в этой области концентраций и с увеличением пористости сорбционная способность возрастает; термодинамическое сродство полимера к растворителю тем больше, чем больше развита пористая структура и чем более рыхлая упаковка макромолекул. В области более высоких содержаний паров растворителя, когда система полимер — растворитель находится в высокоэластическом состоянии, параметры сродства полимера к растворителю не зависят от исходной структуры полимера.

Таким образом, располагая пленочными образцами с молекулярной массой, превышающей 70 000, и исследуя системы с весовой долей растворителя $\varphi_1 > 0,5$, мы вправе считать, что термодинамические параметры не должны зависеть от плотности упаковки или пористой структуры исходных полимеров, а определяются только их химическим строением. Это

дает возможность сравнивать, например, теплоты растворения различных по химическому строению ароматических полимеров в одном и том же растворителе.

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

Поступила в редакцию
18 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Тагер, P. B. Кривокорытова, П. М. Ходоров, Докл. АН СССР, 100, 741, 1955;
A. A. Тагер, Высокомолек. соед., 1, 21, 1959.
2. A. A. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
3. A. A. Тагер, M. B. Цилипогтина, D. A. Решетъко, Высокомолек. соед., A17, 2566, 1975.
4. M. B. Цилипогтина, A. A. Тагер, O. B. Нечаева, B. A. Васнев, C. N. Салазкин, Высокомолек. соед., A14, 2053, 1972.
5. C. B. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
6. T. Г. Плаченов, Заводск. лаб., 36, 117, 1970.
7. A. A. Тагер, A. A. Аскадский, M. B. Цилипогтина, Высокомолек. соед., A17, 1346, 1975.
8. B. B. Коршак, C. N. Салазкин, L. A. Беридзе, C. B. Виноградова, Высокомолек. соед., A15, 841, 1973.
9. A. A. Тагер, B. A. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
10. M. M. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимииздат, 1932; Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга, Изд-во МГУ, 1973.
11. A. A. Тагер, M. B. Цилипогтина, Успехи химии, в печати.
12. Г. Л. Слонимский, A. A. Аскадский, A. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
13. A. A. Тагер, T. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
14. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.