

УДК 541.64:536.7

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Волынская А. В., Годовский Ю. Е., Папков В. С.

Определение теплот растворения некоторых ранее не изученных аморфных полимеров в различных растворителях показало, что все изученные полимеры независимо от вида растворителя также растворяются с выделением тепла. Экзотермическая теплота растворения полимеров линейно зависит от температуры стеклования. Эта закономерность сохраняется для широкого ряда температур стеклования и объясняется неравновесным состоянием полимерных стекол. Исследование зависимости теплоты растворения от способа приготовления образца и химического строения цепи показало, что эта характеристика в достаточной мере чувствительна к изменениям химического строения и физической структуры полимера и в сочетании с другими методами может быть использована для ее изучения.

Многочисленные исследования теплот растворения аморфных полимеров показали, что для полимеров, находящихся при температуре опыта в высокоэластическом состоянии, теплота растворения может иметь любой знак, в то время как растворение стеклообразных полимеров всегда сопровождается выделением тепла, причем тепловые эффекты растворения полимерных стекол могут достигать величин в 10–15 кал/г [1–6]. Анализ теплот растворения полимерных стекол позволяет отметить определенную корреляцию между величиной теплоты растворения (при данной температуре) и температурой стеклования полимера: повышение температуры стеклования сопровождается пропорциональным возрастанием теплоты растворения. С другой стороны, при изучении температурной зависимости теплот растворения различных полимеров было обнаружено, что теплота растворения линейно уменьшается с увеличением температуры растворения вплоть до температуры стеклования, после чего она практически перестает зависеть от температуры [3, 6–9]. Согласно современным представлениям, отмеченные особенности полимерных стекол являются следствием их неравновесного состояния.

Основная задача данного исследования — изучение теплот растворения широкого класса аморфных полимеров с целью установления, в какой мере отмеченная выше зависимость теплот растворения гибкоцепных полимеров от температуры стеклования сохраняется для полимеров с повышенной жесткостью цепи и с высокими температурами стеклования, таких, как полиарилаты и лестничные полимеры. Кроме того, мы считали целесообразным исследовать одновременно недостаточно изученные вопросы влияния на теплоту растворения таких факторов, как молекулярная масса, строение цепи (блок-сополимеры) и способ приготовления образцов.

Теплоты растворения определяли в дифференциальном микрокалориметре типа Тиана-Кальве, конструкция которого была близка к описанной ранее [10]. Калориметр был расположен в ультратермостате, сигнал с калориметра подавался на фотокомпенсационный усилитель типа Ф-116/1, а с него на электронный потенциометр EZ-10. Калибровку калориметра осуществляли электрическим способом. Для проверки калибровок определяли теплоту растворения свежепрокаленного KCl в воде. Калориметрический стакан (емкостью ~3 мл) был снабжен плотнопрignанной тef-

лоновой пробкой с отверстием в центре, в котором свободно двигался металлический боек. Для предотвращения испарения растворителя верхнее отверстие в пробке, через которое проходит боек, закрывали резиновой прокладкой. На дне стакана помещали металлическую подставку, на которой находилась запаянная ампула с точной навеской полимера. Перед заплавлением ампулу охлаждали в жидким азотом избежание перегрева вещества. Навески были такими, чтобы концентрация полученного раствора была ~2%. Ошибка при определении теплот растворения ±5% ($T=25^\circ$). Измерения теплот растворения проводили для следующих полимеров: ПС с $M=200\,000$; узкие фракции ПС с M (и M_w/M_n) = 20 400 (1,06), 51 000 (1,04), 173 000 (1,05), 498 000 (1,1), 670 000 (1,15), 2 145 000 (1,2); узкие фракции полистиленгликолов (ПЭГ) с $M=200, 400, 600, 1000, 1500, 3000, 4000, 15000$; ПММА с $M=1 \cdot 10^5, 1,5 \cdot 10^6$; полибутилметакрилат (ПБМА); полидиметилсилоксан с $M=30\,000$; ацетилцеллюлоза (АЦ) с $M=45\,000$; полиарилат Ф-2 с $M=80\,000$; полисульфон (полиариленсульфонксид) с $M=35\,000$; полифенил- и полифенилизобутилсилесквиоксаны; блок-сополимеры полиарилата и полидиметилсилоксана (ПДМС), имеющие в цепи по 5–7 пар блоков со следующим соотношением чисел мономерных единиц: ПА : ПДМС 10 : 34, 10 : 100, 10 : 200, 10 : 330.

Полученные нами данные по теплотам растворения представлены в таблице, а на рис. 1 суммированы все имеющиеся результаты по теплотам растворения аморфных полимеров. Рис. 1 свидетельствует о том, что в первом приближении теплоты растворения различных полимеров в различных растворителях при комнатной температуре линейно связаны с T_c .

Теплоты растворения исследованных полимеров

| Полимер | Растворитель | $\Delta H, \text{кал/г}$ | $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|
| ПДМС | Хлороформ | +1,6 | -123 |
| ПБМА | Метиленхлорид | -4,0 | 27 |
| ПС | Бензол | -6,3 | 100 |
| ПММА | Метиленхлорид | -11,4 | 105 |
| | Диметилформамид | -5,2 | 105 |
| АЦ | Ацетон | -14,0 | 180 |
| Полиарилат Ф-2 | Хлороформ | -21,6 | 320 |
| | Диметилформамид | -22,9 | 320 |
| Полиарилат Ф-1 | Циклогексанон | -18,7 | 320 |
| Полисульфон | Хлороформ | -22,7 | 270 |
| | » | -17,3 | 188 |
| Полифенилсилесквиоксан | Бензол | -4,4 | - |
| Полифенилизобутилсилесквиоксан | » | -10,4 -1,1 -5,4 | - - - |

Наибольшие значения ΔH (таблица) имеют такие полярные полимеры, как полиарилат, полисульфон, ацетат- и нитратцеллюлозы. Несомненно, что на значения теплот растворения оказывает влияние образование сильных связей между химическими группами полимера и растворителя (см. теплоты растворения ПММА в таблице). Однако тепловой эффект растворения определяется не только образованием новых связей, но и разрывом уже существующих, которые в случае полярных полимеров достаточно сильны. При образовании растворов в подобных случаях разрыхление связей между молекулами полимера может частично или полностью компенсироваться образованием связей между полимером и растворителем, и суммарный эффект может быть небольшим. Анализ данных по теплотам смешения различных низкомолекулярных жидкостей [15] показывает, что эти величины невелики и в случае полярных систем не превышают 2 кал/г. Кроме того, необходимо отметить, что теплоты растворения полиарилата в различных растворителях (циклогексаноне, хлороформе и ДМФ) очень высоки и близки между собой. Все это позволяет считать, что большие экзотермические эффекты обусловлены главным образом высокой степенью неравновесности этих полимеров вследствие большой разницы между температурой стеклования и температурой растворения.

Согласно современным представлениям [1, 4–6, 16–18], теплота растворения аморфного полимера включает в себя составляющую, определяемую структурой полимера. Поэтому должна существовать взаимосвязь между различными параметрами (термическая предыстория, способ приготовления образцов, молекулярная масса и т. д.), влияющими на эту структуру, и теплотами растворения. С этой целью мы определяли теплоты растворения различных полимеров в виде порошков и пленок, полученных из них. Оказалось, что для ПС и ПММА ΔH растворения практически

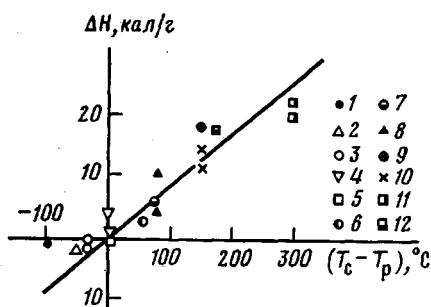


Рис. 1

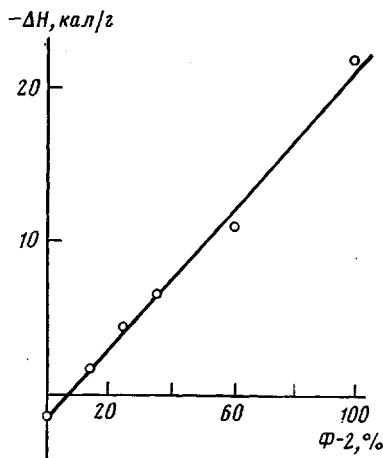


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость теплоты растворения аморфных полимеров от разности температур стеклования и растворения:

1 — ПДМС, 2 — каучук [3], 3 — ПИВ [11, 12], 4 — ПБМА [3], 5 — ПВА [1, 3, 13], 6 — ПВХ [3], 7 — ПС [3, 9, 14], 8 — ПММА [8], 9 — нитроцеллюлоза [3], 10 — АЦ [2], 11 — Ф-2, 12 — полисульфон

Рис. 2. Зависимость теплоты растворения блок-сополимеров полиарилата и ПДМС от содержания блок-сополимера

не зависит от вида образца: ΔH порошка ПММА $-11,4$, пленки ПММА $-11,2$; порошка ПС $-6,3$, пленки $-6,3$ кал/г.

Для полиарилата Ф-2 ΔH растворения порошка в хлороформе $-21,6$ кал/г; пленка, полученная из раствора путем испарения хлороформа в течение 15 час., растворялась с $\Delta H=17,8$ кал/г. Та же пленка после прогревания при 180° в течение 20 час. давала $\Delta H=21,6$ кал/г. В связи с этим интересно отметить, что в полиарилате Ф-2 в области 180° существует релаксационный переход [19], и нагревание при этой температуре, по-видимому, увеличивает неравновесность структуры пленки (отсутствие следов растворителя проверяли взвешиванием пленок).

Изучение теплот растворения блок-сополимеров полиарилата и полидиметилсилоксана в хлороформе представляло интерес для выяснения влияния высокомодульной и стеклообразной фаз на структуру друг друга. Зависимость теплот растворения от состава сополимера приведена на рис. 2. Из этой зависимости следует, что теплоты растворения аддитивно зависят от состава блок-сополимера, и экстраполяция этой зависимости в обе стороны приводит к значениям теплот растворения, хорошо согласующимся с теплотами растворения соответствующих гомополимеров, несмотря на существенное различие в молекулярных массах блоков в блок-сополимерах и исследованных гомополимерах. Такое совпадение означает, что фазы не оказывают взаимного влияния на их структуры и что отсутствует заметный переходный слой между ними.

При изучении теплот растворения лестничных полиарил- и полиарилалкилсилексиоксанов было обнаружено, что порошки растворяются с большими экзотермическими эффектами, чем пленки. Так, пленка полифенил-

силлескивиоксана растворялась в бензole с нулевым тепловым эффектом, а порошок, полученный осаждением метанолом из бензольного раствора этой пленки, растворялся с $\Delta H = -3,5$ кал/г. Для полифенилизобутилсиллескивиоксана (3 : 1 мол.) ΔH растворения пленки $-1,2$, а порошка $-4,3$ кал/г. По-видимому, эти различия можно объяснить наличием упорядоченных областей в пленках (положительный вклад в ΔH растворения), что согласуется с результатами исследований различных физических свойств этих полимеров [20]. Говоря о лестничных полимерах, нельзя не обратить внимания на тот факт, что, несмотря на их высокие температуры стеклования, эти полимеры имеют низкие теплоты растворения, причем эти теплоты уменьшаются при замещении фенильных групп у атома крем-

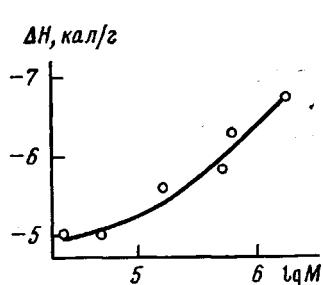


Рис. 3. Зависимость теплоты растворения ПС в толуоле от молекулярной массы ПС

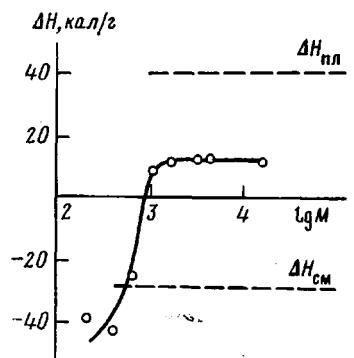


Рис. 4. Зависимость теплоты растворения ПЭГ от молекулярной массы ПЭГ

ния на алкильные. Так, ΔH растворения при изменении соотношения фенильных и изобутильных групп изменяется следующим образом: 3 : 1 — $\Delta H = -5,4$; 2 : 1 — $-2,2$; 1 : 1 — $-1,1$ кал/г. Для фракции полифенилизобутилсиллескивиоксана с соотношением фенильных и изобутильных групп 2 : 1 в области невысоких молекулярных масс ΔH растворения оказалась практически не зависящей от молекулярной массы и небольшой по абсолютной величине

| Молекулярная масса | $5 \cdot 10^4$ | $7 \cdot 10^4$ | $1,5 \cdot 10^5$ | $1,8 \cdot 10^5$ |
|-------------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| ΔH растворения, кал/г | -2,9 | -2,7 | -2,0 | -2,2 |

Однако при высоких молекулярных массах экзотермичность растворения может, по-видимому, зависеть от величины молекулярной массы. Так, для полифенилсиллескивиоксана с $M = 2,3 \cdot 10^5$ ΔH растворения $-4,4$, а с $M = 2,9 \cdot 10^6$ — $-10,4$ кал/г.

В случае более гибких макромолекул, таких, как ПС, зависимость от молекулярной массы выражена слабо (рис. 3). При увеличении молекулярной массы на два порядка ΔH растворения ПС в толуоле увеличивается от -5 до $-6,8$ кал/г. Эти данные отличаются от полученных ранее в работе [14], в которой установлено, что теплота растворения ПС в бензole и этиленбензole при изменении молекулярной массы на порядок увеличивалась в 5 раз.

Для выяснения зависимости теплоты растворения от молекулярной массы в области низких молекулярных масс (олигомеров), а также влияния кристалличности были исследованы теплоты растворения ряда узких фракций полиэтиленгликолов в воде (рис. 4). При увеличении молекулярной массы состояние ПЭГ изменяется от жидкого к кристаллическому и симбатно с этим изменяется ΔH растворения. Для низкомолекулярных жидких фракций характерны большие экзотермические теплоты, которые

определяются в основном теплотой смешения. Уменьшение ΔH растворения с увеличением молекулярной массы в этой области связано скорее всего с уменьшением числа концевых групп. При переходе к кристаллическим образцам ($M \geq 1000$) главный вклад в теплоту растворения вносит теплота плавления. Поскольку теплота плавления исследованных фракций не зависит от молекулярной массы [21], то и теплота растворения должна быть практически постоянной для образцов с $M > 1000$, что и наблюдается в действительности. Зная теплоту растворения и учитывая, что теплота плавления ПЭГ 41 кал/г, можно рассчитать теплоту смешения кристаллических образцов с водой.

Таким образом, анализ теплот растворения аморфных стеклообразных полимеров разных классов показал, что экзотермичность процесса растворения увеличивается при введении в цепь полярных групп и увеличении жесткости цепи, приводящих к повышению температуры стеклования.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Tagger, B. A. Kargin, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952; V. A. Kargin, J. Polymer Sci., 23, 47, 1957.
2. A. A. Tagger, B. A. Kargin, Ж. физ. химии, 15, 1036, 1941.
3. C. M. Lipatov, C. H. Meerson, Коллоидн. ж., 18, 447, 1956; 12, 427, 1950.
4. S. H. Maron, C. A. Daniels, J. Macromolec. Sci., B2, 769, 1968.
5. S. H. Maron, F. E. Filisko, J. Macromolec. Sci., B6, 413, 1972.
6. F. E. Filisko, R. S. Raghava, G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B10, 371, 1974.
7. F. E. Filisko, R. S. Raghava, J. Appl. Phys., 45, 4151, 4155, 1974.
8. C. M. Lipatov, C. H. Meerson, Коллоидн. ж., 12, 122, 1950.
9. A. A. Tagger, Н. М. Гурьянова, Ж. физ. химии, 32, 1958, 1958.
10. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
11. А. А. Таггер, В. Санатина, Коллоидн. ж., 12, 474, 1950.
12. А. А. Таггер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
13. А. А. Таггер, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., А17, 2377, 1975.
14. А. А. Таггер, Р. В. Кривокопытова, П. М. Ходоров, Докл. АН СССР, 100, 741, 1955.
15. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Термодинамика смешения жидкостей, «Химия», 1970.
16. S. H. Maron, F. E. Filisko, J. Macromolec. Sci., B6, 57, 1972.
17. F. E. Filisko, Polymer Preprints, 15, 257, 1974.
18. F. E. Filisko, H. T. Kau, D. DeRudder, J. Golba, Polymer Preprints, 17, 419, 1976.
19. А. А. Аскадский, Физикохимия полиарилатов, «Химия», 1968.
20. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белавецкая, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, Высокомолек. соед., Б15, 395, 1973.
21. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., А15, 813, 1973.

HEAT OF THE DISSOLUTION OF AMORPHOUS POLYMERS

Volynskaya A.V., Godovsky Yu.K., Papkov V.S.

Summary

* Determination of the dissolution heat of some amorphous polymers in different solvents has shown that all the glass-like polymers investigated are dissolved with heat release, irrespective of a type of solvent; exothermal dissolution heat linearly depends on glass temperature. This relationship preserves for a wide number of glass temperatures and is explained by a nonequilibrium state of polymeric glasses. The study of dissolution heat dependence on a manner of specimen treatment and chemical structure of chain has shown that this characteristic is sufficiently sensitive to variations of chemical and physical structure of polymer and along with another methods can be used to study it.