

УДК 541(64+49):536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ
СПИРТОМ И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ**

Тагер А. А., Адамова Л. В., Морквина Л. И.

Проведено термодинамическое исследование образования поликомплексов полиакриловой кислоты с ПВС и ПЭО, определены энергии смешения Гиббса, энталпии и энтропии смешения полимеров. Показано, что комплексообразование сопровождается отрицательными изменениями энталпий Δh_x и энтропий Δs_x смешения. Это является условием термодинамической совместимости полимеров. Кривые зависимости Δh_x и $T\Delta s_x$ от состава имеют четко выраженные сингулярные точки в области составов, отвечающих образованию поликомплексов, что, согласно Курнакову, свидетельствует о присутствии химического соединения.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают процессы между разнородными макромолекулами. Это могут быть процессы, обусловленные ван-дер-ваальсовым взаимодействием, приводящие к образованию сплавов полимеров, или комплексообразование, которое обычно связывают с химическим взаимодействием макромолекул [1]. Указанные процессы имеют много общего, но в литературе они всегда рассматриваются независимо друг от друга. Только в работе [2] впервые совместно изучены смешиваемость полимеров и образование поликомплексов. Нам представляется такой общий подход правильным, особенно если речь идет о поликомплексах, стабилизированных водородными связями.

В данной работе сделана попытка термодинамического исследования взаимодействия полиакриловой кислоты (ПАК) с ПВС и ПЭО с позиций термодинамики смесей полимеров, рассмотренной нами ранее [3–5]. Поликомплексы, образованные этими полимерами, хорошо изучены [1, 6, 7]. Они образуются при мольном соотношении компонентов 1:1. Известны условия их получения. Конкретные задачи сводились к определению энергии смешения Гиббса двух полимеров, энталпии и энтропии их смешения, для чего были изучены изотермическая сорбция паров воды на образцах чистых компонентов и их смесей и их теплоты растворения в воде.

Исходными продуктами для поликомплексов и смесей служили промышленные образцы ПАК, ПВС и ПЭО, молекулярные массы которых, определенные вискозиметрически, приведены в табл. 1.

Смеси полимеров готовили смешением 1%-ных водных растворов компонентов, руководствуясь имеющимися в литературе указаниями [10]. При слиянии растворов ПАК и ПЭО при комнатной температуре получали нерастворимый в воде эластичный гель, который, согласно работе [11], представляет собой поликомплекс в соотношении 1:1. Остальные смеси ПАК и ПЭО с целью предупреждения выделения нерастворимого комплекса готовили при 5°, поскольку известно, что устойчивость комплекса уменьшается при понижении температуры [1, 10]. В этих условиях растворы смесей были прозрачными, так же как и пленки из них. При слиянии 1%-ных растворов ПАК и ПВС при всех соотношениях компонентов при комнатной температуре получали прозрачные растворы.

Пленки из растворов смесей ПАК – ПЭО отливали на стеклянной подложке, а из растворов ПАК – ПВС – на полиэтиленовой. Сушили их сначала на воздухе в течение 2–3 сут, а затем при давлении 10^{-4} Па и 60° в течение 2 ч при 25° до постоянного веса. Содержание остаточной воды контролировали в отдельных пробах, оно не превышало 0,5%. Толщина пленок для сорбционных исследований составляла 80, а для калориметрических – 20 мкм.

Изотермическую последовательную сорбцию паров воды на всех приготовленных образцах изучали при 25° и давлении 10^{-7} Па с помощью спиральных весов [12], используя кварцевые спирали с чувствительностью 0,3–0,5 мм/мг.

Интегральные теплоты растворения и набухания индивидуальных полимеров и их смесей в воде измеряли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-1.

Таблица 1

Молекулярные массы полимеров

Полимер	Растворитель	T°	$K \cdot 10^4$	a	Литература	M_v
ПАК	0,5 н. раствор NaCl в воде	18	2,9	0,5	[8]	$1,2 \cdot 10^5$
ПЭО	Вода	30	1,25	0,78	[9]	$5,5 \cdot 10^5$
ПВС	Вода	25	5,95	0,63	[9]	$2,1 \cdot 10^4$

Таблица 2

Условия приготовления пленок и их свойства

Образец	Мольное соотношение	Температура, при которой получены пленки, $^{\circ}\text{C}$	Внешний вид пленки
ПАК	—	20	Прозрачная жесткая
ПЭО	—	20	Хрупкая мутная
ПВС	—	20	Прозрачная жесткая
ПАК – ПЭО	0,62 : 0,38 0,50 : 0,50 0,38 : 0,62 0,13 : 0,87	5 20 5 5	Прозрачная эластичная То же » Хрупкая мутная
ПАК – ПВС	0,62 : 0,38 0,50 : 0,50 0,38 : 0,62	20 20 20	Прозрачная жесткая То же »

В табл. 2 приведены характеристики пленок, полученных в различных условиях. Пленки из ПАК и ПВС и их смесей твердые. Хрупкость и мутность пленок из ПЭО и смеси его с ПАК, содержащей 87% ПЭО, обусловлены кристалличностью последнего. Пленки из остальных смесей ПАК и ПЭО прозрачные и эластичные. Это находится в согласии с работой [11], где показано, что при данных соотношениях компонентов T_c смесей ПАК и ПЭО лежит в области 9° . Эластичность пленок обусловлена разрушением кристаллической структуры ПЭО, который будучи аморфным при этих температурах, находится в эластическом состоянии.

Сорбция паров воды на полимерах и их смесях. Расчет энергии смешения Гиббса. На рис. 1 показаны изотермы сорбции паров воды на образцах индивидуальных полимеров и их смесей разного состава. Эти данные, необходимые для расчета энергии смешения Гиббса, представляют и самостоятельный интерес. Поэтому целесообразно их проанализировать.

Все изотермы вогнуты по отношению к оси ординат, что характерно для плотно упакованных полимеров [13]. Во всей области относительных давлений p_i/p_i^0 сорбционная способность ПЭО ниже, чем ПАК (кривые 1 и 6); изотерма сорбции смеси, содержащей 87% ПЭО, находится между изотермами ПАК и ПЭО. Все остальные изотермы пересекаются. В области малых значений p_i/p_i^0 изотермы 2–4 лежат выше изотермы ПАК, и с увеличением содержания ПЭО в смеси сорбционная способность последней возрастает. В области больших величин p_i/p_i^0 изотермы для всех смесей находятся ниже изотермы ПАК. Наименьшей сорбционной способностью обладает поликомплекс (кривая 3). Его изотерма в отличие от всех остальных упирается в ось ординат, т. е. поликомплекс ограниченно набухает в воде. Сорбционная способность смесей в этой области значений p_i/p_i^0 при изменении состава меняется немонотонно: введение 38 и 50% ПЭО в ПАК приводит к уменьшению сорбционной способности (кривые 2 и 3), а при дальнейшем увеличении содержания ПЭО сорбционная способность возрастает, оставаясь, однако, ниже сорбционной способности ПАК.

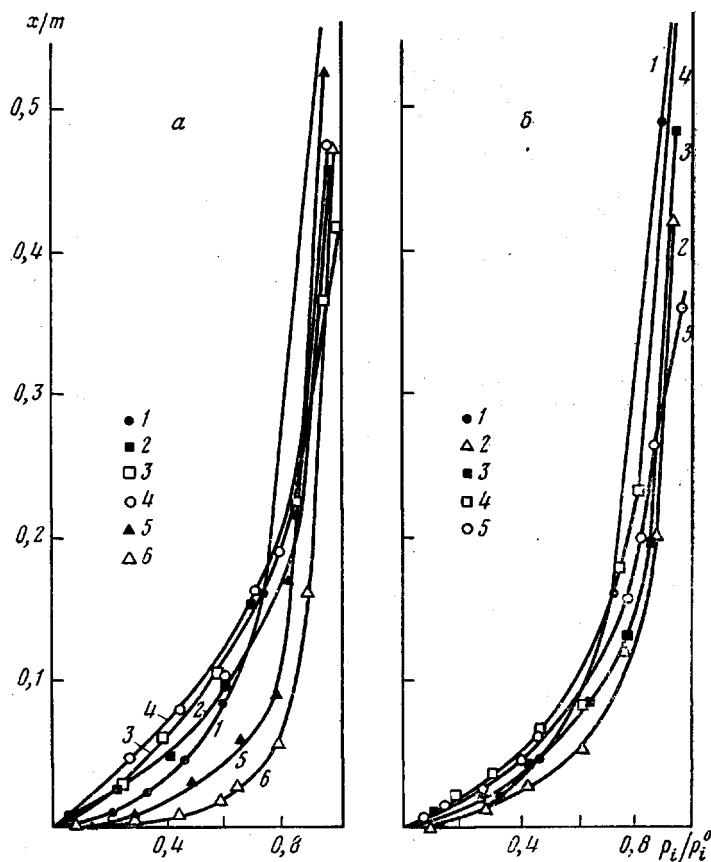


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ПАК, ПЭО, ПВС и их смесей. Здесь и на рис. 2: а: 1 – ПАК, 2–5 – ПАК : ПЭО = 0,62 : 0,38 (2), 0,5 : 0,5 (3), 0,38 : 0,62 (4), 0,13 : 0,87 (5), 6 – ПЭО; б: 1 – ПАК, 2–4 – ПАК : ПВС = 0,62 : 0,38 (2), 0,5 : 0,5 (3), 0,38 : 0,62 (4), 5 – ПВС

Сложный характер в расположении изотерм наблюдается и для системы ПАК – ПВС. В области больших величин p_i/p_i^0 изотермы для ПВС и всех смесей проходят ниже изотермы ПАК, а в области малых значений p_i/p_i^0 , наоборот, ниже всех находится изотерма ПАК. При добавлении 38% ПВС к ПАК сорбционная способность уменьшается, а при дальнейшем увеличении его содержания – закономерно возрастает. Поликомплекс ПВС – ПАК неограниченно поглощает воду (кривая 3).

Такой характер расположения изотерм отражает сложный механизм сорбции, который определяется химическим строением молекул сорбата и сорбента, а также гибкостью цепей и структурой сорбента [13]. По-видимому, в области малых значений p_i/p_i^0 определяющую роль играет структура полимера, в области больших значений p_i/p_i^0 (когда структура полимера разрушена) – химическое строение и гибкость макромолекул.

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что ПАК упакована более плотно, чем ПВС. Это находится в согласии с работой [14]. Меньшая сорбционная способность обусловлена кристаллической структурой ПЭО. Эластичные полимеры обладают всегда большей сорбционной способностью вследствие возможности перестановки молекул сорбата и звеньев гибких макромолекул, что сопровождается возрастанием комбинаториальной энтропии смешения [13]. Поэтому с увеличением содержания ПЭО в смеси сорбционная способность в области высоких значений p_i/p_i^0 возрастает. Данные рис. 1 были использованы для расчета средней энергии смешения Гиббса Δg полимерных компонентов с водой по известной методике [4]. Графики концентрационной зависимости Δg приведены на рис. 2. Они свидетельствуют о том, что ПАК и ПВС обладают большим термодинамическим сродством к H_2O (в минимуме кривых $\Delta g \approx 680$ Дж/

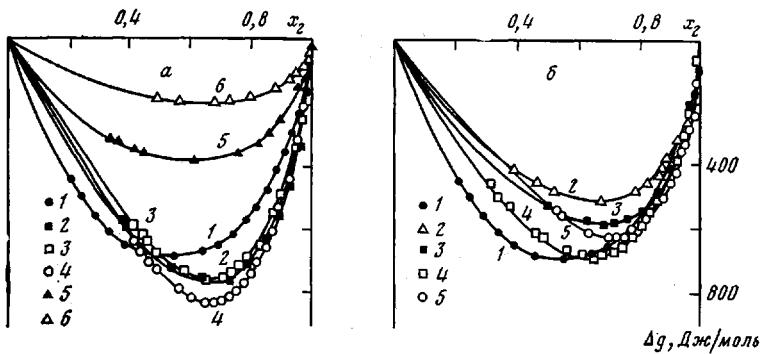


Рис. 2. Зависимость средних энергий смешения Гиббса с водой Δg от состава раствора для образцов ПАК, ПЭО, ПВС и их смесей

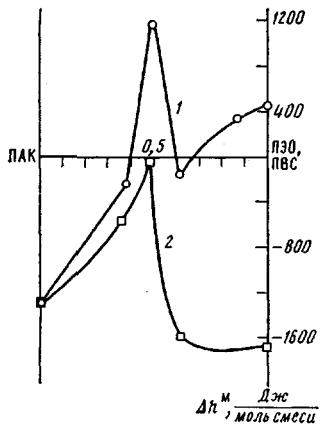


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интегральных теплот смешения с водой Δh^m от состава системы ПАК – ПЭО (1) и ПАК – ПВС (2)

Рис. 4. Зависимость термодинамических параметров от состава системы ПАК – ПЭО (а) и ПАК – ПВС (б): 1 – Δg_x , 2 – Δh_x , 3 – $T\Delta s_x$

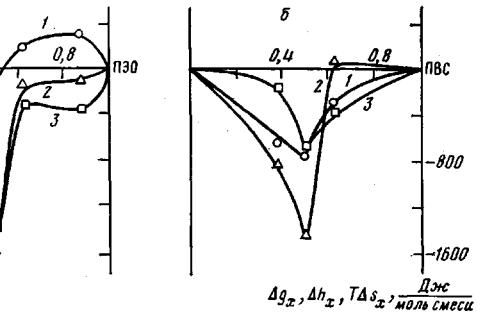


Рис. 4

/моль раствора). Значительно меньшее средство к H_2O имеют при той же температуре ПЭО (200 Дж/моль) и смесь, содержащая 87% ПЭО (400 Дж/моль). Все эластичные смеси обладают по отношению к воде еще большим средством ($\Delta g \approx 800$ Дж/моль).

Теплоты растворения индивидуальных полимеров и их смесей в воде. Из рис. 3 видно, что растворение ПАК и ПВС в воде сопровождается большими экзотермическими эффектами, близкими по значению. Это приводит к высоким отрицательным значениям Δg , о которых речь шла выше. ПЭО, наоборот, растворяется в воде с поглощением тепла. При изменении состава смеси теплота растворения изменяется немонотонно: на обеих кривых имеется четко выраженный максимум, который отвечает соотношениям компонентов 1 : 1, т. е. поликомплексу.

Термодинамика смешения полимеров. На основании приведенных выше экспериментальных данных определяли термодинамические параметры смешения полимеров.

Расчет средних энталпий смешения Δh_x проводили по закону Гесса с использованием уравнения

$$\Delta h_x = \Delta H_{II} - (x_1 \Delta H_I + x_2 \Delta H_{II}), \quad (1)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли полимеров в полимерной композиции; ΔH_I , ΔH_{II} и ΔH_{III} — энталпии смешения с водой 1 г полимера I, II и их смеси соответственно.

Среднюю энергию смешения Гиббса Δg_x определяли по методу, пред-

ложенному Тагер с сотр. [3, 4], для чего на основании кривых, представленных на рис. 2, рассчитывали энергию смешения Гиббса 1 г каждого полимера ΔG_I и ΔG_{II} и 1 г смесей ΔG_{III} с водой. Эти значения подставляли в уравнение

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (x_1 \Delta G_I + x_2 \Delta G_{II}) \quad (2)$$

Энтропию смешения полимеров определяли по уравнению

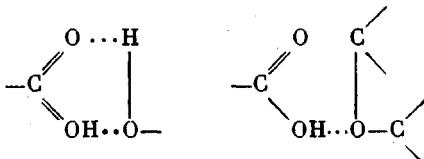
$$\Delta g_x = \Delta h_x - T \Delta s_x \quad (3)$$

На рис. 4 представлена зависимость таким способом рассчитанных термодинамических параметров от состава полимерных композиций. Видно, что обе системы характеризуются отрицательными значениями Δh_x и $T \Delta s_x$. Это является обязательным условием термодинамической совместимости полимеров [15, 16]. Отрицательные значения Δh_x — результат сильных энергетических взаимодействий между макромолекулами, а отрицательные значения Δs_x — следствие упорядоченности смеси. Совершенно очевидно, что оба эти требования выполняются для систем ПАК — ПЭО и ПАК — ПВС, поскольку между полимерами возникают водородные связи, приводящие к взаимной ориентации макромолекул.

Однако в отличие от таких термодинамически совместимых систем, как нитратцеллюлоза (НЦ) — поливинилацетат и НЦ — ПММА [17, 18], для которых наблюдаются плавные кривые зависимости Δh_x и $T \Delta s_x$ при изменении состава, кривые рис. 4 имеют отчетливо выраженные сингулярные точки при соотношении компонентов 1:1. Согласно Курнакову [19], это свидетельствует об образовании химического соединения, что сопровождается большим изменением энталпии и энтропии.

Очень существенны соотношения этих параметров. Если по абсолютной величине $|\Delta h_x| > |T \Delta s_x|$, то в соответствии с уравнением (3) $\Delta g_x < 0$, т. е. поликомплекс образуется самопроизвольно. Если $|\Delta h_x| < |T \Delta s_x|$, то $\Delta g_x > 0$, и процесс самопроизвольно не идет. Последнее наблюдается для системы ПАК — ПЭО при больших содержаниях ПЭО. В той области составов, где $\Delta g_x > 0$, полимеры вообще не смешиваются.

По абсолютной величине при $x=0,5$ Δg_x больше для поликомплекса ПАК с ПВС, чем для ПАК с ПЭО, т. е. поликомплекс ПАК — ПВС более термодинамически устойчив, чем ПАК — ПЭО. По всей вероятности, это объясняется большим числом водородных связей между карбоксильными группами ПАК и гидроксильными группами молекул ПВС, чем между ПАК и эфирным кислородом ПЭО.



Приведенные данные показывают, что поликомплексы — это частный случай смешения полимеров, когда между разнородными макромолекулами возникают химические и близкие к химическим связи.

Авторы выражают благодарность Ю. С. Бессонову за помощь в проведении калориметрических опытов и А. Б. Зезину за предоставление образца ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекетров Е. А., Бимендин Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата. Наука, 1977. 263 с.
2. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer—Polymer Miscibility. L.: Acad. Press, 1979. 370 p.
3. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2699.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 543 с.
5. Тагер А. А., Погосович Т. И., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
6. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
7. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергиева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1123.

8. Каргин В. А., Мирлина С. Я., Кабанов В. А., Михелева Г. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 1, с. 139.
9. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536 с.
10. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 949.
11. Smith K. L., Winslow A. E., Peterson D. E. Industr. and Engng Chem., 1959, v. 51, № 11, p. 1361.
12. Тагер А. А., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
13. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 1, с. 152.
14. Бектюров Е. А., Бакауова З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 247 с.
15. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
16. Patterson D., Robard A. Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 690.
17. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2766.
18. Tager A. A., Sholohovitc T. I., Bessonov J. S. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 4, p. 321.
19. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л., 1947. 876 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4.I.1982

**THERMODYNAMICS OF FORMATION OF POLYCOMPLEXES
OF POLYACRYLIC ACID WITH POLYVINYL ALCOHOL
AND POLYETHYLENE OXIDE**

Tager A. A., Adamova L. V., Morkvina L. I.

Summary

The thermodynamics of the formation of polycomplexes of polyacrylic acid with polyvinyl alcohol and polyethylene oxide has been studied, the Gibbs energies of mixing, enthalpies and entropies of polymers mixing have been determined. The complex formation is shown to be accompanied by the negative changes of enthalpies Δh_x and entropies Δs_x of mixing. This is a condition of thermodynamic compatibility of polymers. The curves of dependences of Δh_x and $T\Delta s_x$ on the composition have the pronounced singular points in the region of composition corresponding to the formation of polycomplexes. According Kurnakov rule this fact proves the formation of the chemical compound.