

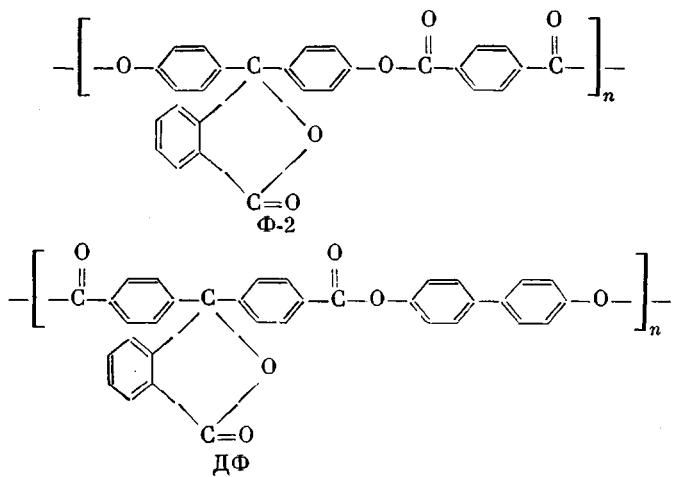
УДК 541.64:536.7:532.77

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИАРИЛАТОВ**

*Гладкова Е. А., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.,
Коршак В. В.*

Изучены гидродинамические и термодинамические характеристики разбавленных растворов полиарилата Ф-2 на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина, а также полиарилата ДФ на основе фталидкарбоновой кислоты и диоксидифенила в различных растворителях. Показано, что результаты оценки термодинамического качества растворителей по вискозиметрическим данным в рамках теории гауссовых полупропицаемых клубков близки к результатам, полученным методом светорассеяния. Определены вклады энтропийной и энталпийной составляющих в избыточную свободную энергию разведения и получены их зависимости от температуры и молекулярной массы полимера вблизи θ -температур. Исследовано влияние соотношения фрагментов цепи на термодинамические функции системы полимер – растворитель.

В последние годы ведутся работы по изучению свойств растворов ароматических кардовых полимеров, обладающих рядом ценных для практики свойств. Термодинамику растворения этих полимеров на примере концентрированных растворов изучали в ряде работ [1–4]. Были обнаружены особенности растворения, связанные с ароматической природой этих соединений, в частности, большие энергии взаимодействия макромолекул с молекулами растворителей. При этом установлено, что теплоты растворения аддитивно складываются из теплот взаимодействия с растворителем повторяющихся фрагментов цепи [4]. С другой стороны, путем изменения строения повторяющегося звена макромолекулы можно в широком интервале варьировать равновесную жесткость цепей полимера [5]. В силу особенностей строения полимерных молекул информацию о поведении изолированной макромолекулы можно получить только при изучении свойств разбавленных растворов. В данной работе с целью изучения взаимосвязи двух факторов – сольватационного взаимодействия с растворителем и равновесной жесткости цепи полимера в процессе растворения проведено изучение гидродинамических и термодинамических свойств разбавленных растворов двух кардовых полиарилатов, различающихся соотношением фрагментов повторяющегося звена



Полиарилаты получены методом низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталенином (Φ -2) и хлорангидрида дифенилфталидкарбоновой кислоты с диоксидифенилом ($\Delta\Phi$) в дихлорэтане при комнатной температуре в течение 1,5 ч. Растворители — хлороформ, дихлорэтан (ДХЭ), тетрахлорэтан (ТХЭ), ТГФ очищали по общепринятым методикам. Фракционирование полимеров проводили методом распределения между несмешивающимися жидкостями [6]. Характеристические вязкости измеряли в капиллярном вискозиметре с «висксим» уровнем. ММ и вторые вириальные коэффициенты определяли методом светорассеяния. Интенсивности рассеяния света измеряли на фотогониодиффузометре «Ficas» в неполяризованном свете при $\lambda=5610$ Å. Расчет ММ выполняли по уравнению Дебая, поскольку асимметрия рассеяния света отсутствовала. Вторые вириальные коэффициенты A_2 определяли из интенсивностей светорассеяния для растворов 5–7 концентраций (0,1–0,5 г/дл) при 285–308 К. Растворы готовили при комнатной температуре, перед измерениями кюветы с растворами термостатировали в течение 1 ч в воздушном термостате. θ -условия находили по температурной зависимости A_2 , точность определения $\pm 2^\circ$. Удельные парциальные объемы \bar{v}_2 измеряли пикнометрически. Характеристики исследованных образцов даны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Образец	[η] в ТХЭ при 298 К, дл/г	\bar{M}_w	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ *	θ-условия		A, Å		\bar{v}_2 при 298 К			
				T, K	раствори- тель	[13]	экспе- римент	ТХЭ	хлоро- форм	ДХЭ	ТГФ
Φ-2	1,10	50 000	1,36	292	ТГФ	23,3	38	0,721	0,709	0,718	0,712
ΔΦ	0,96	52 000	1,30	298	ДХЭ	32,3	45	0,729	0,720	0,710	—

* По данным фракционирования.

Для характеристики термодинамических свойств разбавленных растворов полимеров использовали избыточные термодинамические функции, в частности, избыточный химический потенциал растворителя в реальном растворе по сравнению с идеальным $\Delta\mu_i^E$. Эта функция определяется наличием межмолекулярных взаимодействий в растворе

$$\Delta\mu_i^E = \Delta\mu_i - \Delta\mu_i^{id}$$

В настоящей работе термодинамические характеристики растворов рассчитывали из величины вторых вириальных коэффициентов, связанных с $\Delta\mu_i^E$ известным соотношением

$$A_2 = -\frac{\Delta\mu_i^E}{RTV_1c_2^2} = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1}(0,5 - \chi_1), \quad (1)$$

где c_2 — концентрация полимера, V_1 — мольный объем растворителя, χ_1 — параметр взаимодействия Флори — Хаггинаса.

Для исследованных полиарилатов были получены зависимости A_2 от ММ в хлороформе, а также вблизи θ -температуры в соответствующих растворителях. Полученная для полиарилата Φ-2 в хлороформе зависимость характеризуется в широком интервале ММ пропорциональностью $A_2 \sim M^{-0.171}$. Для полиарилата ΔΦ в том же растворителе получена зависимость $A_2 \sim M^{-0.066}$. Такие зависимости находятся в соответствии с экспериментальными данными для других полимеров. Вблизи θ -температуры наблюдалось заметное усиление этой зависимости в начальной области ММ (рис. 1).

Особый интерес представляет тот факт, что в окрестности θ -температуры в системах Φ-2 — ТГФ и ΔΦ — ДХЭ наблюдаются противоположные температурные зависимости вторых вириальных коэффициентов, что свидетельствует об улучшении термодинамического качества растворителя при понижении температуры в первой системе и при повышении температуры во второй системе.

Характеристики термодинамического качества растворителей даны в табл. 2.

В предыдущих работах [7, 8] на основании вискозиметрических данных, полученных в θ -условиях, было показано, что для описания гидродинамического поведения полиарилатов могут быть использованы модели цепей конечной длины и гауссовых полупроницаемых клубков. Рассчитанные на основании этих моделей параметры равновесной жесткости данных полиарилатов показали, что незначительное изменение соотношения фрагментов повторяющегося звена в макромолекуле привело к изменению равновесной жесткости цепи. Так, величина сегмента Куна увеличилась для полиарилата ДФ , имеющего в составе мономерного звена на одно бензольное кольцо больше, чем в звене полиарилата $\Phi-2$ (от 38 до 45 Å). Использование модели гауссовых полупроницаемых клубков дало

Таблица 2

Характеристики термодинамического качества растворителей при 298 К

Образец	$\chi_{1,\eta}$	$A_2 \cdot 10^4$	χ_{1,A_2}	$\chi_{1,\eta}$	$A_2 \cdot 10^4$	χ_{1,A_2}	$\chi_{1,\eta}$	$A_2 \cdot 10^4$	χ_{1,A_2}
	ТХЭ	хлороформ			ДХЭ	ТГФ, 292 К			
Ф-2	0	10,0	0,30	0,33	6,6	0,41	0,47	0	0,50
ДФ	0	8,0	0,38	0,40	0	0,50	—	—	—

возможность оценить по вискозиметрическим данным некоторые термодинамические характеристики неидеальных растворов, в частности параметр взаимодействия χ_1 (табл. 2). Здесь же представлены результаты оценки качества растворителей непосредственно по величинам A_2 (уравнение (1)). Сравнение показывает, что метод вискозиметрии дает величины параметра χ_1 , близкие к рассчитанным по второму вириальному коэффициенту.

Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что, несмотря на близкое химическое строение, поведение исследованных полиарилатов в растворах существенно различается. Так, ДХЭ, являющийся θ -растворителем для полиарилата ДФ при 298 К, в этих же условиях является хорошим растворителем для Ф-2. В то время как полиарилат Ф-2 растворим в ТГФ, ДФ растворяется в нем только частично.

Объективным отражением процессов, протекающих при растворении, являются термодинамические функции растворов. Данные по температурной зависимости A_2 дают возможность определить величину энталпийного и энтропийного вкладов в величину $\Delta\mu_i^E$

$$\Delta\mu_i^E = \Delta h_i - T\Delta S_i^E \quad (2)$$

Согласно Флори, при температурах, мало отличающихся от θ , температурная зависимость A_2 может быть представлена следующим образом:

$$A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} (\psi_1 - k_1), \quad (3)$$

где параметр ψ_1 соответствует энтропийному, а k_1 – энталпийному члену избыточного химического потенциала растворителя, причем $\theta = \frac{k_1}{\psi_1} T$.

k_1 и ψ_1 являются парциальными функциями растворителя и определяются отличием состояния растворителя в реальном растворе по сравнению с идеальным. Изучение парциальных термодинамических функций представляет большой интерес, так как часто они могут быть чувствительны к таким изменениям в состоянии раствора, которые не находят наглядного отражения на кривых интегральных свойств.

Приведенные на рис. 2 результаты оценки параметров ψ_1 и k_1 по уравнению (3) позволяют проанализировать их зависимости от температуры и ММ в окрестности θ -точки. Полученные данные относятся к раст-

ворителям приблизительно одинакового термодинамического качества по отношению к данным полимерам, так как характеризуют растворы вблизи θ -температуры. Однако различная природа растворителей ТГФ и ДХЭ обусловливает различный характер взаимодействий между компонентами раствора. Как известно, ТГФ является растворителем донорного типа, тогда как ДХЭ, напротив, может быть донором протонов [9]. Поскольку установлено, что ароматические полимеры растворяются только в растворителях, с которыми они образуют «слабые связи» типа водородных [3], полученные результаты отражают способность полиарилатов к образованию таких связей с растворителями противоположных типов.

Растворение полиарилата Ф-2 в ТГФ протекает экзотермически ($k_1 < 0$) и сопровождается уменьшением энтропии растворителя ($\psi_1 < 0$).

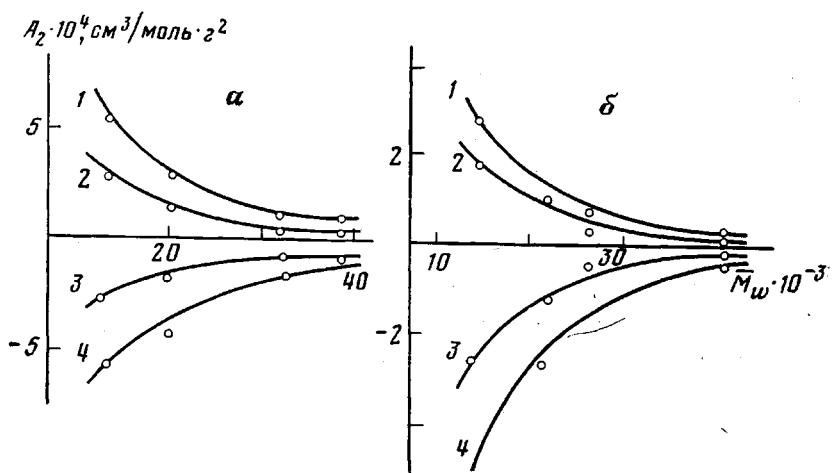


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента от температуры и ММ полиарилатов Ф-2 (a) и ДФ (b). a: 285 (1), 288 (2), 298 (3) и 303 К (4); б: 308 (1), 303 (2), 293 (3) и 285 К (4)

Следовательно, в данной системе при растворении имеет место более сильное взаимодействие между молекулами растворителя и полимера, чем между молекулами растворителя, и происходит ориентация молекул растворителя около макромолекул. Для этой системы характерно уменьшение разности $\psi_1 - k_1$ с ростом температуры, что отражает ухудшение термодинамического качества растворителя при нагревании.

Иная картина растворения наблюдается в системе ДФ – ДХЭ. В этом случае наблюдали положительные значения ψ_1 и k_1 . Таким образом, при образовании раствора энергия взаимодействия между молекулами растворителя сильнее энергии взаимодействия растворитель – полимер и растворение сопровождается разрывлением структуры растворителя молекулами полимера. При этом термодинамическое качество растворителя в растворе с ростом температуры улучшается (увеличивается разность $\psi_1 - k_1$, $\frac{d\Delta h_1}{dT} > 0$).

В зависимости от соотношения между ψ_1 и k_1 в той и другой системе возможны положительные ($\Delta\mu_1^E > 0$) и отрицательные ($\Delta\mu_1^E < 0$) отклонения от идеальности, а в θ -точке $\Delta\mu_1^E = 0$.

В то время как температурные зависимости термодинамических параметров в рассматриваемых растворах противоположны, в них наблюдается одинаковая зависимость тех же параметров от молекулярной массы. В области положительных значений A_2 (хороший растворитель) разность $\psi_1 - k_1$ возрастает с уменьшением ММ, что отражает лучшую растворимость низкомолекулярных фракций. Возрастают также абсолютные величины параметров ψ_1 и k_1 . Зависимость параметра k_1 от ММ можно объяснить исходя из соотношения, связывающего этот параметр с

энергиями парных взаимодействий компонентов раствора

$$k_1 \sim z \left(\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \varepsilon_{12} \right), \quad (4)$$

где z — среднее число контактов типа 1,2 (полимер — растворитель). С уменьшением ММ при той же весовой концентрации раствора число контактов растет и соответственно возрастает величина k_1 .

Характерно для данных растворов также то, что, несмотря на противоположные знаки параметров ψ_1 и k_1 и производной $\frac{d\Delta\mu_1^E}{dT}$, обе производные $\frac{d\Delta h_1}{dT}$ и $\frac{d\Delta S_1^E}{dT}$ имеют положительные знаки, т. е. с ростом температуры в обеих системах растет беспорядок и одинаково изменяется

Таблица 3

• Термодинамические параметры растворения полиарилатов в ДХЭ при 297 К.

Образец	\bar{M}_w	k_1	Ψ_1	$\Psi_1 - k_1$
Ф-2	52 000	0,338	0,431	0,093
ДФ	41 000	~0,1 *	~0,1 *	0

* Из графика.

тепловой эффект растворения: в системе Ф-2 — ТГФ наблюдается уменьшение экзотермического эффекта, в системе ДФ — ДХЭ наблюдается усиление эндотермичности.

Таким образом, наряду с общими чертами наблюдаются значительные различия в растворении полимеров близкого химического строения в растворителях одинакового термодинамического качества, но различной природы. Кроме того, растворимость в значительной степени определяется температурой, а также ММ полимера. Для того чтобы наглядно проследить взаимосвязь структурных и химических взаимодействий при растворении, необходимо исследовать термодинамические функции растворов данных полимеров в одном и том же растворителе, при одной температуре и одинаковых ММ.

При сравнении энергетических взаимодействий для систем с одним и тем же растворителем в разбавленных растворах и при равенстве ММ полимеров соответствующая разность параметров определяется только энергией взаимодействий типа 1,2 — ε_{12} (уравнение (4)).

Для полиарилата ДФ ДХЭ является θ -растворителем при 298 К. Полученные для фракции полиарилата Ф-2 в ДХЭ с $M=5,2 \cdot 10^4$ значения второго вирיאльного коэффициента $5,7 \cdot 10^{-4}$, $6,0 \cdot 10^{-4}$ и $6,8 \cdot 10^{-4}$ см³ моль/г² при 291, 298 и 303 К соответственно показали, что в удобной для исследования области температур A_2 не обращается в ноль.

Отсутствие θ -температуры в удобной для исследования области температур для растворов Ф-2 в ДХЭ делает невозможным точный расчет параметра k_1 по описанной методике. Вместе с тем из полученных зависимостей k_1 от температуры и ММ (рис. 2) видно, что для образцов с высокой ММ величина k_1 слабо зависит от температуры. Это позволяет провести расчет k_1 в узком температурном интервале в предположении $k_1 = \text{const}$, несмотря на отсутствие θ -точки. Записывая уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta\mu_1^E}{dT} \right)}{\partial T} \right] = - \frac{\Delta h_1}{T}$$

в интегральной форме при постоянной Δh_1 , получаем

$$\frac{\Delta \mu_{1, T_2}^E}{T_2} - \frac{\Delta \mu_{1, T_1}^E}{T_1} = \Delta h_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Проведя в последнем уравнении соответствующие замены, получим приближенное выражение для расчета k_1

$$k_1 \approx \frac{V_1}{v_2^2} \frac{(A_{2, T_1} - A_{2, T_2}) T_1 T_2}{T_{\text{ср}} (T_1 - T_2)},$$

$$\text{где } T_{\text{ср}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = 297 \text{ К.}$$

Используя полученные значения A_2 для полиарилата Ф-2 в ДХЭ при 291 и 303 К, получим величину $k_1 = 0,338$. Соответствующее значение k_1 для ДФ в ДХЭ при той же температуре для фракции с $M=41\,000$ равно 0,1 (по графику), что существенно ниже, чем для Ф-2 (табл. 3). Некоторая разница ММ сравниваемых образцов не должна приводить к качественному искажению в соотношении величин k_1 . Действительно, в случае одинаковых ММ разница была бы несколько больше.

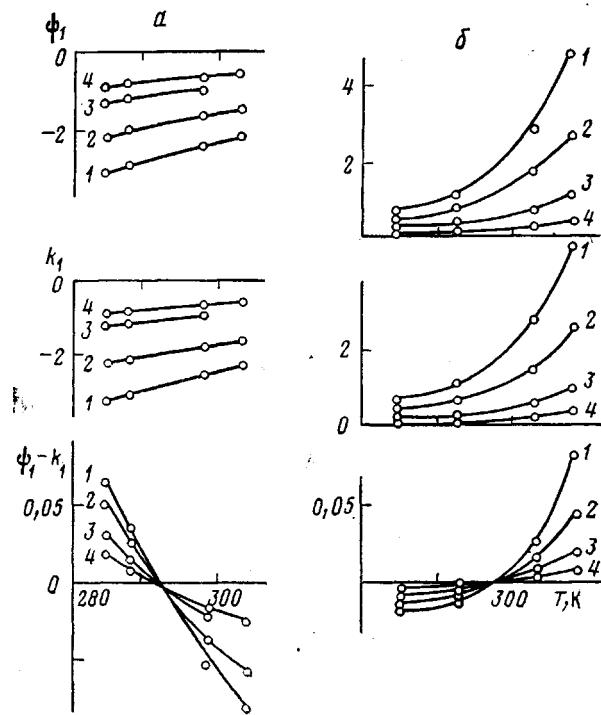


Рис. 2. Зависимость параметров ϕ_1 , k_1 и $\phi_2 - k_1$ от температуры и ММ полиарилатов Ф-2 в ТГФ (a) и ДФ в ДХЭ (б). а: $M=12\,000$ (1), 19 200 (2), 32 000 (3) и 38 000 (4); б: $M=13\,500$ (1), 22 000 (2), 26 000 (3) и 41 000 (4)

Таким образом, если предположить, что в разбавленном растворе можно пренебречь взаимодействиями типа 2,2 (полимер – полимер), то, согласно уравнению (4), $\epsilon_{12}(\text{ДФ} - \text{ДХЭ}) > \epsilon_{12}(\Phi=2 - \text{ДХЭ})$. Разница в энергиях взаимодействия данных полиарилатов с ДХЭ может быть объяснена исходя из различия в их строении. Молекулы этих полимеров содержат

два основных типа группировок – сложноэфирные фрагменты ---C---O--- и ароматические фрагменты $\text{---}\bigcirc\text{---}$. Эти фрагменты имеют различную склонность к сольватационному взаимодействию с ДХЭ. Для ароматических фрагментов возможно взаимодействие π -электронов ароматического

ядра со свободными d -орбиталью атомов хлора в ДХЭ [10]. Сложноэфирная группа склонна к образованию водородной связи с подвижными атомами водорода в полигалогензамещенных углеводородах [11]. Растворение в системах, в которых возможно образование водородных связей между компонентами, представляет собой сложный процесс, сопровождающийся тепловыми эффектами различных знаков даже в случае низкомолекулярных веществ [12]. Однако, как правило, в случае образования Н-связи между разнородными компонентами растворение протекает экзотермически. В случае растворов Ф-2 и ДФ в ДХЭ наблюдается эндотермическое смешение ($k_1 > 0$). Поэтому можно предположить, что определяющую роль во взаимодействии с растворителем осуществляют ароматические фрагменты цепи. Косвенным подтверждением этого может служить факт эндотермического смешения ДХЭ с бензолом [12]. Тогда более высокое содержание ароматических фрагментов ДФ в полиарилате приводит к соответствующему увеличению энергии взаимодействия ε_{12} и уменьшению параметра k_1 . Следовательно, характер изменения теплового параметра k_1 согласуется с характером изменения состава полимерного звена, и величина его может служить мерой весьма незначительных изменений в соотношении фрагментов с различной склонностью к сольватации растворителем.

При переходе от полиарилата Ф-2 к полиарилату ДФ в макромолекуларной цепи увеличивается содержание ароматических фрагментов по сравнению со сложноэфирными. При этом соответственно усиливается энергетическое взаимодействие макромолекул с хлорированным растворителем. Однако хотя энергетически растворение ДФ в ДХЭ более выгодно, чем растворение Ф-2, величина A_2 оказывается больше в последнем случае. Это свидетельствует о лучшем термодинамическом качестве ДХЭ по отношению к полиарилату Ф-2. По-видимому, одной из причин этого может быть различная равновесная жесткость макромолекул этих полимеров. В случае более гибкоцепного полимера разрыхляющее воздействие макромолекул на структуру растворителя должно быть больше, что согласуется с более высоким значением энтропийного параметра ψ для полиарилата Ф-2. Положительный энтропийный эффект, согласно уравнению (2), благоприятствует растворению полимера в случае положительных значений ψ и k_1 , а энталпийный препятствует. Поэтому в рассматриваемых системах определяющую роль при растворении играет энтропийный параметр. Разность $\psi - k_1$ оказывается больше для системы Ф-2 – ДХЭ, и это обуславливает лучшее термодинамическое качество ДХЭ по отношению к этому полимеру.

Так, на основании экспериментальных данных по термодинамическим параметрам раствора удается построить качественную картину растворения, а также оценить взаимодействие макромолекул с растворителем при изменении соотношения различных по строению фрагментов полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Бессонов Ю. С., Салазкин С. Н., Трофимов Н. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1475.
2. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Ануфриев В. А., Бессонов Ю. С., Жигунова О. А., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2367.
3. Колмакова Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979. 177 с.
4. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриев В. А., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2136.
5. Павлова С. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970. 517 с.
6. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
7. Коршак В. В., Павлова С. А., Дубровина Л. В., Кобак Н. Ю., Гладкова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1458.
8. Гладкова Е. А., Павлова С. А., Дубровина Л. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 2600-80.
9. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Госхимиздат, 1962. 948 с.

10. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 206 с.
11. Lirova B. I., Tager A. A., Lazareva L. I., Salazkin S. N., Vygodski Ya. S. Polymer, 1975, v. 16, № 11, p. 805.
12. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 253 с.
13. Pavlova S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию:
16.VII.1982

A STUDY OF THERMODYNAMICS
OF THE DILUTE SOLUTIONS OF POLYARYLATES

*Gladkova Ye. A., Pavlova S.-S. A., Dubrovina L. V.,
Korshak V. V.*

Summary

Hydrodynamic and thermodynamic parameters of the dilute solutions of polyarylate F-2 derived from terephthalic acid and phenolphthalein as well as of polyarylate DF derived from phthalidedicarboxylic acid and dioxydiphenyl in various solvents were investigated. It is shown that the results of evaluation of thermodynamic quality of the solvents according to viscometric data are, within the framework of the theory of Gaussian semi-permeable coils, close to those obtained by light scattering technique. Entropy and enthalpy components of the excessive free energy of dilution are determined as a function of temperature and of the molecular mass of the polymer, the latter being obtained at a temperature near θ . The effect of relative content of chain fragments on thermodynamic functions of polymer – solvent system has also been investigated.