

УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ВОДА**

Багацкий Н. А., Свиницкий Н. И., Пасько С. П.,
Усков И. А., Зеленев Ю. В.

Методом дифференциальной микрокалориметрии изучена бинарная система ПЭО — вода в диапазоне температур 150—380 К. На основании анализа полученных экспериментальных данных о характере изменения температурной и концентрационной зависимостей удельной теплоемкости системы и термодинамических характеристик ее компонент в областях фазовых превращений и кинетического перехода (стеклование — размягчение) дано объяснение проявляющемуся в системе экзотермическому переходу при температуре выше размягчения. Наличие этого перехода связывается со способностью воды, входящей в состав вторичного гидратного слоя, к стеклование при относительно небольших скоростях охлаждения и кристаллизации ее при последующем нагревании. Построена фазовая диаграмма системы в координатах температура — плавления — состав.

Эффективность практического использования явления высокой гидродинамической активности и флокулирующей способности высокомолекулярного полиоксиэтилена (ПОЭ) в значительной степени зависит от решения проблемы быстрого растворения его в воде. Последнее представляется возможным при установлении достаточно четких представлений о механизме растворения частично-кристаллического полимера в низкомолекулярной жидкости. Для понимания этого механизма необходимо иметь сведения о фазовом и структурном состоянии системы полимер — растворитель во всей области состава. Так как соответствующие данные отсутствуют, были предприняты калориметрические исследования бинарной системы ПОЭ — вода для получения термодинамической информации о характере фазовых и структурных изменений в системе в зависимости от температуры и состава.

Для исследования применяли промышленный ПОЭ, марки WSR-301, производства США, $M_w=1,6 \cdot 10^6$. Образцы для исследования получали сорбцией пленок ПОЭ толщиной 0,08—0,1 мм в насыщенных парах дистиллированной воды при комнатной температуре (293 ± 2 К). Пленки готовили из расплава горячим прессованием в условиях следующего режима: линейное нагревание со скоростью $\omega^+=0,03$ град/с до 370 К под давлением 50 МПа, выдержка в течение 15 мин при этой температуре и давлении и линейное охлаждение со скоростью $\omega^-=0,0008$ град/с до комнатной температуры. Пленки полимера дегазировали путем откачки в вакууме (0,5 Па) при комнатной температуре и хранили в эксикаторе (влагопоглотитель CaCl_2) до приготовления смеси. После установления необходимой концентрации образцы выдерживали в течение 5—6 ч в герметическом сосуде для достижения термодинамического равновесия. Растворы полимера получали разбавлением маточного 5%-ного раствора в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Измерения изобарной удельной теплоемкости C_p выполнены на сконструированном и изготовленном нами дифференциальном микрокалориметре по методу Барского [1], в основе которого лежит принцип регулярного теплового режима второго рода [2].

Для проведения измерений образец весом 0,05—0,1 г помещали в калориметрическую ампулу, представляющую собой герметически закрывающийся сосуд из нержавеющей стали объемом $1,5 \cdot 10^{-7}$ м³. Скорость нагревания составляла 0,028—0,030 град/с. Калибровку C_p -микрокалориметра производили по стандартным материалам — корунду и бензойной кислоте [3]. Надежность работы микрокалориметра была проверена измерением теплоемкости эталонного плавленого кварца (образец 529-74 ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [4]. Статистическая обработка результатов

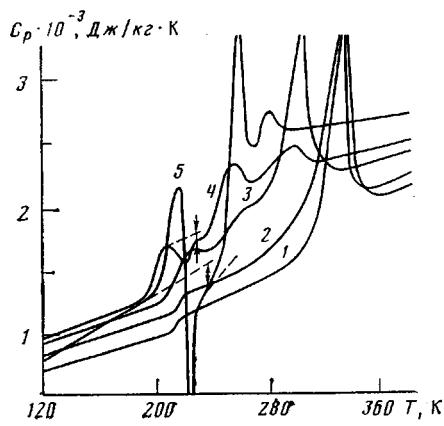


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p чистого ПОЭ (1) и ПОЭ, содержащего 5 (2); 12,5 (3); 23,5 (4) и 45% H_2O (5)

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПОЭ – вода в координатах температура плавления – состав

измерений дает оценку средней квадратической погрешности 1,3% при доверительной вероятности $\sigma=0,95$. Неисключенная систематическая погрешность достигает 1%. Чувствительность микрокалориметра по температуре составляет $5 \cdot 10^{-4}$ К, калориметрическая чувствительность (по тепловому потоку) 10^{-7} Вт.

На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости C_p чистого (исходного) ПОЭ, а также систем ПОЭ – вода различного состава. В исследуемом интервале температур теплоемкость C_p исходного ПОЭ возрастает (кривая 1) практически линейно с температурой, за исключением области 210–214 К, связанной с размягчением аморфной части полимера, а также области 290–350 К, в которой происходит разупорядочение его кристаллической фазы. Следует отметить, что теплоемкости ПОЭ в виде пленки (полученной из расплава) и исходного порошка в пределах погрешности измерения не различаются. Абсолютные значения и характер температурной зависимости C_p , используемого ПОЭ хорошо согласуются с данными работы [5]. Довольно широкий интервал плавления ПОЭ свидетельствует о том, что при обычных условиях кристаллизации образуются метастабильные кристаллы с определенным распределением по размерам, которое можно характеризовать температурами начала, конца и пика плавления.

Оценка степени кристалличности χ исходного образца ПОЭ на основании полученного из эксперимента значения энталпии плавления $\Delta H = -154,3 \cdot 10^3$ Дж/кг и энталпии плавления ПОЭ 100%-ной кристалличности $\Delta H^* = 203 \cdot 10^3$ Дж/кг [5] по формуле $\chi_H = (\Delta H / \Delta H^*) \cdot 100\%$ дает значение 76%. Обращает на себя внимание весьма малый скачок теплоемкости $\Delta C_p = 66,1$ Дж/кг·К в области размягчения. Определенная (исходя из этого значения ΔC_p) степень кристалличности χ_{C_p} по формуле $\chi_{C_p} = (1 - \Delta C_p / \Delta C_p^*) \cdot 100\%$, где $\Delta C_p^* = 41,6$ Дж/К·моль [6] (скачок теплоемкости полностью аморфного ПОЭ), составляет 93%, что существенно выше χ_H . Такое расхождение представляется вполне объяснимым, если принять во внимание, что в основе оценки χ_{C_p} по величине ΔC_p лежит предположение о том, что все сегменты макроцепей, не вовлеченные в кристаллическую решетку, принимают участие в процессе стеклования – размягчения; кроме того, не учитывается то обстоятельство, что трансляционные движения сегментов, характеризующие высокоэластическое состояние, весьма затруднены для проходных цепей или же вообще невозможны в случае их «напряженного» состояния. Есть основания полагать, что процент участков макроцепей, находящихся в напряженном состоянии, будет пропорционален общей доле проходных макроцепей. В связи с этим целесообразно ввести параметр ϕ , характеризующий долю напряженных макроцепей,

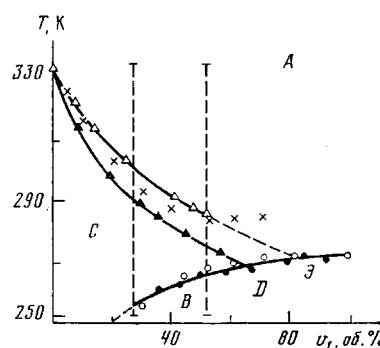


Рис. 2

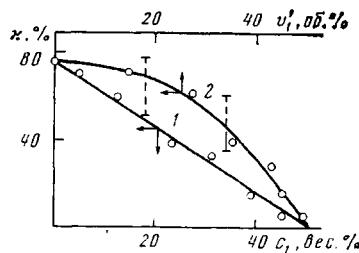


Рис. 3

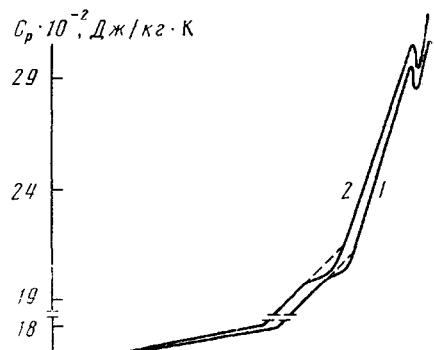


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности κ от массового (1) и объемного содержания полимера в аморфных областях (2)

Рис. 4. Зависимость емкости полимерной цепи P для ПОЭ от объемного содержания воды в аморфной части полимера

Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p 1%- (1) и 2%-ных растворов ПОЭ (2)

используя соотношение $\varphi = (\kappa_{c_p} - \kappa_h) / (100 - \kappa_h)$. Параметр φ изменяется от нуля до единицы, что отвечает предельным случаям соответственно, когда $\kappa_{c_p} = \kappa_h$ и когда $\kappa_h = 0$, а $\kappa_{c_p} = 1$. Полученное значение параметра $\varphi = 0,71$ свидетельствует о значительной доле проходных напряженных участков макроцепей в исходном ПОЭ, что является следствием его высокой ММ, а также весьма далеких от идеальных условий кристаллизации, которым соответствует относительно малый размер кристаллитов и межкристаллитных расстояний.

Для эффективной теплоемкости систем ПОЭ – вода характерно существенное отклонение (достигающее 40%) от значений удельной теплоемкости, рассчитанных на основании аддитивной схемы, исходя из удельных теплоемкостей полимера и воды (с учетом их фазового состояния). Это свидетельствует о проявлении сильного энергетического взаимодействия между молекулами полимера и воды. Такое взаимодействие может происходить только в фазе раствора, или когда по крайней мере одна фаза системы является раствором.

Влияние содержания воды на температуру плавления $T_{пп}$ полимера представлено фазовой диаграммой в координатах температура плавления – концентрация (рис. 2). Рассматриваемая система соответствует случаю полной совместимости в расплаве (область A , расположенная выше линии ликвидуса полимера). Область существования кристаллических фаз компонентов (область B , расположенная ниже линии ликвидуса воды и ограниченная вертикальными штриховыми линиями) весьма узка, располагается в относительно небольшом концентрационном интервале от 24 до 52% и не включает в себя точку эвтектики \mathcal{E} , которая не достигается из-за исчезновения последних следов кристалличности полимера при концентрации 52%. Степень кристалличности полимера в смеси уменьшается линейно до нуля при уменьшении массового содержания ПОЭ (рис. 3). Однако графическая зависимость в координатах степень кристалличности κ – объемная доля воды в аморфной части ПОЭ v_1' принимает существенно другой (нелинейный) вид. Линейные участки кривой (ограниченные вертикальными штриховыми линиями) свидетельствуют о существующем различии в условиях установления равновесного значения κ в области больших и малых содержаний воды в системе.

Основываясь на том, что кристаллические области, сохраняющиеся при максимально высокой концентрации воды, обладают наиболее совершенной структурой (близкой к равновесной), можно определить параметр термодинамического взаимодействия χ из известного уравнения Флори – Хаггинаса [7]

$$\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \cdot \frac{V_m}{V_1} [v_1' - \chi(v_1')^2], \quad (1)$$

где $v_1' = \frac{1 - v_2}{1 - v_2 \chi}$. Здесь T_x – температура плавления полимера в системе;

$T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления чистого полимера; V_m и V_1 – мольные объемы мономерного звена и растворителя соответственно; ΔH_m – энталпия плавления на 1 моль мономерных звеньев; χ – параметр взаимодействия; κ – степень кристалличности; v_2 – объемная концентрация полимера; v_1' – объемная концентрация воды в аморфной части полимера.

Соответствующее предельным условиям кристалличности значение параметра термодинамического взаимодействия составляет $\chi_1=0,95$. Несколько отличное значение параметра $\chi_2=0,66$ получается, если его рассчитывать из аналогичного уравнения для линии ликвидуса низкомолекулярного растворителя

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_1^0} = - \frac{R}{\Delta H_1^0} [\ln v_1 + v_2 + \chi(v_2)^2], \quad (2)$$

которое можно получить, исходя из условий равенства химического потенциала растворителя (воды) в фазе раствора

$$\mu_1^p = \mu_1^0 + RT [\ln v_1 + v_2 + \chi(v_2)^2]$$

и химического потенциала этого растворителя в кристаллической фазе

$$\mu_1^c = \mu_1^0 - \Delta H_1 [1 - (T/T_1^0)]$$

Здесь μ_1^0 – химический потенциал чистого растворителя (воды); ΔH_1 – энталпия плавления льда; v_1 и v_2 – объемные доли воды и полимера соответственно; $T_{\text{пл}}$ и T_1^0 – пониженная и равновесная температуры плавления льда.

Опытные данные для линии ликвидуса воды, как следует из рис. 2, находятся в удовлетворительном соответствии с рассчитанными (светлые кружки) по уравнению (2), в то время как экспериментальная линия ликвидуса ПОЭ не обнаруживает соответствия с расчетом по уравнению (1) (крестики) при $\chi_1=0,95$. Значение $\chi_2=0,66$, хотя и не приводит к описанию линии ликвидуса полимера, дает лучшее приближение (темные треугольники). Несовпадение χ_1 и χ_2 означает, что экспериментальные линии ликвидуса для полимера и воды нельзя описать соотношением, полученным из формул (1) и (2). Это следует связывать с существованием специфических взаимодействий между полимером и водой и обусловленного ими возникновения упорядоченных структур в фазе раствора (геля), что для системы ПОЭ – вода весьма существенно, поскольку она характеризуется НКТС [8] и, следовательно, в этом случае смешение экзотермическое, а изменение энтропии отрицательное. Поэтому парциальные энтропия и энталпия полимера будут изменяться за счет явления гидратации более резко, чем это предсказывает теория Флори – Хаггинаса, основанная на решеточной модели.

Различие наклонов экспериментальной и расчетной линий ликвидуса для полимера можно рассматривать как меру отклонения экспериментальной фазовой диаграммы от равновесной. Неравновесность кристаллической фазы (обусловленная небольшими размерами кристаллитов, распределением их по размерам и дефектностью, не обеспечивающими постоянства химического потенциала во всей фазе), по-видимому, сказывается в этом случае в меньшей степени, так как во многих случаях равновесные и метастабильные кристаллиты ведут себя одинаково [9]. Метастабильность аморфной зоны проявляется в зависимости ее состояния от параметров

кристаллической фазы и связана с наличием петель, концов цепей, а также проходных, в том числе и напряженных участков. Этим, видимо, объясняется параллельность линий ликвидуса для полимера в области больших концентраций воды, соответствующих малым степеням кристалличности, когда доля напряженных макроцепей должна быть весьма малой. «Искажение» реальной фазовой диаграммы по отношению к равновесной было бы более ощутимым при построении трехмерной диаграммы температура плавления – концентрация – степень кристалличности, поскольку в реальной системе (в отличие от равновесной), изменяется весьма значительно степень кристалличности обоих компонентов системы, если термин «степень кристалличности» использовать также применительно к воде. Учет изменения степени кристалличности реального ПОЭ при его набухании представляется весьма важным при рассмотрении процесса его растворения, поскольку предшествующая растворению стадия набухания в значительной степени ответственна за кинетику этого процесса.

Отражением сложных специфических взаимодействий полимера с водой, имеющих место в фазе раствора (геля), является отсутствие на температурной зависимости C_p , при малых содержаниях воды (12 вес. %) переходов, соответствующих фазовому превращению лед – вода, а также то, что экспериментально определяемые теплоты их переходов при большем содержании воды в системе существенно ниже рассчитанных (исходя из ее концентрации). Это свидетельствует о том, что часть воды в системе не участвует в фазовом превращении, и вполне объяснимо в свете представлений о более прочной водородной связи молекул воды с гидрофильными участками макроцепи по сравнению со связью молекул воды между собой [10]. Количество связанной воды, отнесенное к аморфной части полимера, характеризует способность полимерных цепей к связыванию воды и может быть найдено из следующего соотношения для емкости цепей ПОЭ

$$P = [(\Delta h_1^0 - \Delta h_1) / (\Delta h_1^0)] [c_1 / (1 - c_1) (1 - \kappa)] \cdot 100\%.$$

где Δh_1^0 – удельная теплота плавления льда; Δh_1 – экспериментальная теплота плавления льда в системе, отнесенная к массе содержащейся в ней воды; c_1 – массовая концентрация воды; κ – степень кристалличности.

Как видно из рис. 4, емкость полимерной цепи P изменяется в зависимости от состава смеси, что отражает метастабильное состояние аморфной фазы полимера. Релаксация неравновесных полимерных участков в фазе раствора (геля) системы по мере уменьшения степени кристалличности сопровождается уменьшением их свободной энергии и приближением к форме статистических клубков, что является причиной изменения степени взаимодействия макроцепи с молекулами воды и приводит к соответствующему изменению P .

Как видно из рис. 1, на температурных зависимостях C_p систем ПОЭ – вода начиная с концентрации воды 12 вес. % обнаруживаются экзотермические пики, расположенные по температурной шкале несколько выше (на 2–5 К) области размягчения. Температура их проявления слабо изменяется в зависимости от увеличения содержания воды в системе, в то время как интенсивность существенно возрастает. Такой же экзотермический процесс наблюдали авторы работы [11] при калориметрическом исследовании системы низкомолекулярный ПЭО – вода (ПЭГ-400 – вода), и который они объясняли переохлаждением воды, непосредственно связанной с полимером, точнее с его гидрофильными центрами – концевыми гидроксильными группами и эфирными атомами кислорода макроцепи. Наши данные свидетельствуют о том, что эта часть воды в системе ПОЭ – вода не кристаллизуется вообще, поскольку независимо от наличия экзотермического пика, который полностью исчезает при медленном охлаждении системы (менее 0,1 град/с), емкость полимерной цепи практически одна и та же. Исходя из того, что отношение $(M_1/M_2) \cdot 100\%$ (M_1 и M_2 – молекулярные массы воды и полимерного звена соответственно) составляет $\sim 40,9\%$, а максимально достигаемая емкость P составляет 40%, можно заключить, что эфирный атом кислорода удерживает прочно при-

близительно одну молекулу воды. Влияние полярных концевых групп из-за весьма низкого их процентного содержания (менее 0,1 вес.%) вряд ли может оказаться заметным образом на величине гидратного слоя, тем более что даже для системы этиленгликоль – вода, в которой содержание полярных концевых групп большое, обнаруживается весьма незначительное влияние их на структуру воды [10].

Появление экзотермических пиков на температурной зависимости C_p от скорости охлаждения системы ПОЭ – вода подтверждает существование вторичного индуцированного гидратного слоя, отличного по структуре и свойствам как от первичного, так и от объемной воды, что и проявляется в способности его к стеклованию при не слишком медленном охлаждении и последующей кристаллизации при нагревании. О стекловании воды в системе свидетельствует отступление значений теплоемкости после экзотермического пика от общего хода ее температурной зависимости (на рисунке эта аномалия отмечена стрелками), заключающееся в более низком значении C_p после кристаллизации. Особенно наглядно это проявляется для системы с наибольшим содержанием воды (45 вес.%), представленной на рисунке, так как эффект стеклования и кристаллизации здесь также скрывается наиболее сильным образом. Инкремент теплоемкости при размягчении в этом случае превышает значение для 100%-ного аморфного состояния ПОЭ на 12%, а абсолютное значение теплоемкости после пика кристаллизации, несмотря на более высокую температуру сравнения, меньше теплоемкости системы до начала размягчения. Такое положение можно объяснить только стеклованием воды при охлаждении системы и ее последующей кристаллизацией при нагревании (что и соответствует дополнительному вкладу в инкремент ΔC_p при размягчении, а также понижению C_p после кристаллизации), поскольку разница в теплоемкости льда и воды очень большая, в то время как соответствующая разница C_p полимерного кристалла и жидкости (расплава) незначительна [12]. Поэтому эффект рекристаллизации или докристаллизации в полимере, если бы он имел место и был ответствен за проявление экзоэффекта, не сказался бы столь существенно на C_p . Можно полагать, что вода, составляющая вторичный гидратный слой, менее подвижна и упорядочена по отношению к объемной (с обычной структурой), а сам вторичный гидратный слой весьма размыт и неопределен по количеству входящей в его состав воды. Это подтверждается тем, что энталпия экзотермического перехода, а значит, и соответствующее ей количество воды во вторичном гидратном слое зависят от скорости охлаждения системы, и тем, что кристаллизационные пики и соответствующие им эндотермические пики плавления наблюдаются и при довольно больших содержаниях воды в системе. На рис. 5 представлена температурная зависимость C_p для растворов разной концентрации. Экзотермические превращения в ПОЭ здесь носят более диффузный характер, а соответствующее им плавление происходит при более низких температурах, чем объемной воды, что и явилось основанием для предположения о менее упорядоченной структуре вторичного гидратного слоя. В заключение отметим, что процесс расстекловывания воды в системе происходит одновременно и при одной температуре с размягчением полимера, что свидетельствует о проявлении сильной зависимости молекуларной подвижности воды во вторичном гидратном слое от сегментальной подвижности ПОЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, 1965, № 7, с. 57.
- Багацкий Н. А., Нижник В. Б., Левандовский В. В., Долюк В. П., Усков И. А. Вестн. Киев. ун-та. Сер. хим., 1982, вып. 23, с. 53.
- Чиркин В. С. Термофизические свойства материалов. М.: Физматгиз, 1959, с. 356.
- Олейник Б. Н. Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973, с. 176.
- Broun W., Hellwege K. H., Knappe W. Kolloid Z. und Z. für Polymer, 1967, B. 215, S. 10.
- Лебедев Б. В., Евстропов А. А., Белов В. И. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1977, вып. 6, с. 3.
- Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press., 1953, p. 594.

8. Тагер А. А., Вшиевов С. А., Андреева В. М., Секачева Г. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 9.
9. Кристаллизация полимеров/Под ред. Манделькерна Л. М.-Л.: Химия, 1966, с. 336.
10. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984, с. 555.
11. Зинченко А. В., Моисеев В. А. В кн.: Криобиология и криомедицина. Киев: Ин-т проблем криобиологии и криомедицины, 1979, вып. 5, с. 27.
12. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 280.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко
Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
26.XI.1984

CALORIMETRIC STUDIES OF THE HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE OXIDE—WATER SYSTEM

Bagatskii N. A., Svintsitskii N. I., Pas'ko S. P., Uskov I. A.,
Zelenov Yu. V.

Summary

The binary system PEO — water has been studied by differential microcalorimetry method in the 150–380 K temperature range. The exothermal transition observed in the system above the softening point is explained basing on experimental data about the character of the change of temperature and concentrational dependences of specific heat capacity of the system and thermodynamic characteristics of its components in the regions of phase transformations and glass transition — softening kinetic transition. This transition is related with capacity of water incorporated into the secondary hydrate layer to glass transition at relatively low rates of cooling and its crystallization under subsequent heating. The phase diagram of the system in the melting point — composition plot has been drawn.