

мерные мембранны, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{c} &= \rho (\sigma c_0 - c) [S + (g-1)b] - \varphi_a c [S - S_c - b(n+1)] - \varphi d^{ab} \\ \dot{b} &= -kb \left(b - \bar{b}\xi \ln \frac{c}{c_{kp}} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Из системы уравнений (2) следует, что в отсутствие кристаллизации для полного описания процесса достаточно одного уравнения баланса сорбционного и трансмембранных потока φ_a . При достижении $c=c_{kp}$ возникают дефекты со скоростью \dot{b} , и появляется дополнительный поток по ним $\varphi_d > \varphi_a$, что и приводит к резкому увеличению проницаемости, наблюдавшейся в эксперименте [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дынтерский Ю. И. // Мембранные процессы разделения жидкых смесей. М., 1975. С. 232.
2. Агеев Е. П., Неверов А. Н., Струсовская Н. Л., Савельева Н. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1982. Т. 23. № 2. С. 75.
3. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Тез. докл. I Республик. конф. по мембранам и мембранный технологии. Т. 4. Киев, 1987. С. 45.
4. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 92.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

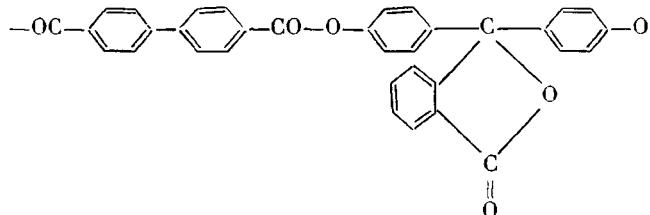
Поступила в редакцию
19.X.1987

УДК 541.64:536.7:547.565

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ВОДЫ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФЕНОЛФТАЛЕИНА

Павлова С.-С. А., Кобак Н. Ю., Дубровина Л. В.,
Брагина Т. П., Салазкин С. Н.

В настоящей работе представлены результаты изучения термодинамических свойств растворов полиарилата на основе дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфталеина (ДФ) в двух растворителях, имеющего строение



Ранее [1] было показано, что при нагревании раствора этого полимера в ТГФ термодинамическое качество растворителя быстро ухудшается, и уже при комнатной температуре полимер перестает растворяться. Для улучшения растворимости полимера и проведения исследований в удобном для экспериментальной работы диапазоне температур воспользовались так называемым эффектом «сорасторителя» [2, 3], когда добавление к растворителю небольших количеств соединений другой химической природы приводит к повышению растворимости полимера. Например, растворимость полиэфиров на основе метакриловой кислоты в ТГФ заметно

повышается при добавлении 2–5% H_2O [4]. Задача настоящего исследования — оценка изменения термодинамических параметров растворов полимера ДФ при введении в ТГФ сорасторовителя.

Полиарилат ДФ синтезировали методом высокотемпературной поликонденсации по методике [5]. ММ и вторые вириальные коэффициенты A_2 определяли методом светорассеяния на фотогениодиффузометре фирмы «Fica» в диапазоне температур 10–25° и концентраций 0,1–0,5 г/100 мл растворителя. ТГФ очищали следующим образом: обработали KOH в течение нескольких суток, сушили над металлическим Na и перегоняли в токе Ar. Содержание H_2O в ТГФ, определенное по методу Фишера [6], составляло 0,2%. Подготовка смешанного растворителя: H_2O -бидистиллят добавляли в ТГФ, смесь перемешивали 3 ч магнитной мешалкой. Растворители хранили под Ar. Оптимальное соотношение ТГФ : H_2O определяли по изменению температуры помутнения в зависимости от содержания H_2O . Экспериментальные результаты показали, что при соотношении ТГФ : H_2O =99 : 1; 99 : 2; 99 : 4; 99 : 5 температуры помутнения для раствора 0,5%-ной концентрации соответственно составляли 42, 47, 57 и 48°. Таким образом, оптимальное соотношение было выбрано 96 : 4. Растворы для светорассеяния очищали фильтрованием через систему фильтров № 3 и 4. Перед измерением интенсивностей светорассеяния кюветы с растворами термостатировали в течение 1 ч при температуре измерения; точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Инкремент показателя преломления растворов определяли на рефрактометре типа Пульфриха, снабженном дифференциальной кюветой ($dn/dc_{\text{TGF/H}_2\text{O}}=0,233$, $dn/dc_{\text{TGF/H}_2\text{O}}=0,273$).

Значения ММ по данным светорассеяния в чистом ТГФ и в системе, содержащей сорасторовитель, совпали и оказались равными $\bar{M}_w=2 \cdot 10^4$. Как известно [7], измерения ММ в смешанном растворителе обычно приводят к завышенным или заниженным величинам вследствие избирательной адсорбции одного из компонентов смешанного растворителя полимерной цепью. Истинное значение ММ можно получить в том случае, если избирательная адсорбция отсутствует или показатели преломления компонентов смешанного растворителя равны. В нашем случае показатели преломления компонентов смешанного растворителя отличались по величине $n_{\text{TGF}}^{25} 1,4066$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{25} 1,3340$ [8]. По-видимому, из-за небольшого значения ММ избирательная адсорбция незначительна, в связи с чем диализ для оценки величины λ -коэффициента избирательной адсорбции не проводился.

Удельный парциальный объем полимера \bar{v}_2 определяли дилатометрически по методике [9]. Использовали дилатометр с начальным объемом $V_0=2,7351 \text{ см}^3$ и диаметром капилляра $d=0,116 \text{ см}$. Диапазон температур 10–25°. Точность термостатирования $\pm 0,05^\circ$. Погрешность при определении \bar{v}_2 не превышала $\pm 0,1\%$.

Сравнение значений A_2 в растворах чистого ТГФ и с добавлением 4% H_2O (рис. 1) показало, что термодинамическое качество смешанного растворителя значительно лучше: при 15° в чистом ТГФ $A_2=0$, а в смеси ТГФ : H_2O $A_2=14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль/g}^2$. По температурной зависимости A_2 для последней системы (рис. 1) определили θ -условия: θ -температура при $A_2=0$ оказалась равной 21°, т. е. добавление H_2O повысило θ .

Как указывалось выше, в ТГФ для ДФ наблюдается НКТС. Известно, что наличие НКТС характерно для систем с сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые могут быть обусловлены возникновением в растворах донорно-акцепторных связей между макромолекулами полимера и молекулами растворителя [9]. Применение смешанного растворителя еще более усиливает это взаимодействие, что и приводит к улучшению растворимости.

На основании измерений A_2 и \bar{v}_2 мы попытались оценить термодинамические параметры для указанных систем. Согласно Флори [10], при температурах, близких к θ , справедлива следующая зависимость:

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

где ψ_1 и k_1 соответствуют энтропийному и энтальпийному вкладам в энергию взаимодействия полимер – растворитель, \bar{v}_2 – удельный парциальный объем полимера в растворе, V_1 – мольный объем растворителя.

На рис. 2 представлена температурная зависимость ψ_1 (ход зависимости k_1 от температуры аналогичен). Как в ТГФ, так и в системе ТГФ : H_2O отрицательные значения ψ_1 и k_1 свидетельствуют о том, что процесс рас-

творения экзотермичен и сопровождается ориентацией молекул растворителя сколько молекул полимера. В отличие от чистого ТГФ, использование смешанного растворителя вызвало увеличение абсолютных значений ϕ_1 и k_1 , т. е. структура раствора стала еще более упорядоченной и процесс растворения — более экзотермичным. При этом термодинамическое качество

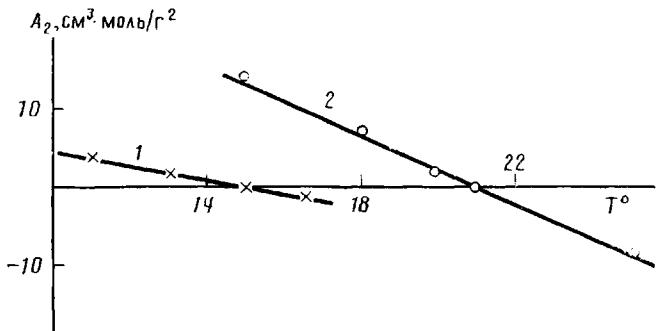


Рис. 1. Температурные зависимости A_2 полиарилата ДФ в ТГФ (1) и в системе ТГФ : H_2O (2)

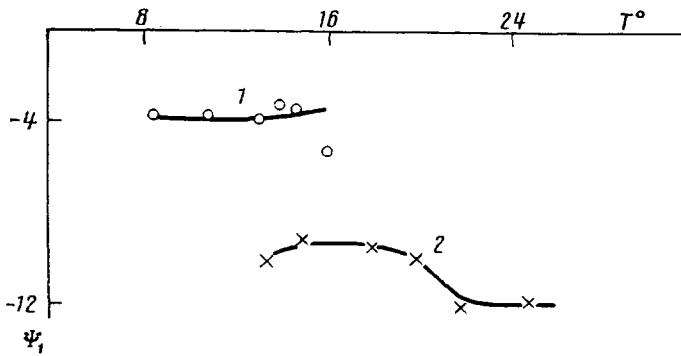


Рис. 2. Температурные зависимости термодинамического параметра ψ_1 в ТГФ (1) и в системе ТГФ : H_2O (2)

растворителя, содержащего H_2O , с повышением температуры меняется быстрее, что видно по большему наклону зависимости $A_2 \sim t$ (рис. 1).

Таким образом, применение сорасторовителя привело к заметному изменению термодинамических параметров растворов полиарилата ДФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Павлова С.-С. А., Кобак Н. Ю., Дубровина Л. В. // Тез. Докл. I. Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов». Иваново, 1986. С. 270.
- Gargallo L., Radic D. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. № 3. S. 409.
- Radic D., Gargallo L. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. P. 151.
- Gargallo L., Hamidi N., Katime I., Radic D. // Polymer Bull. 1985. V. 14. № 5. P. 393.
- Коршак В. В., Виноградова С. В., Самазкин С. Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 339.
- Skoog D. A., West D. N. // Fundamentos de Quimica Analitica. 1970. Р. 841.
- Эскин Б. Е. // Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 193.
- Huglin M. B. // Light Scattering From Polymer Solutions. L., 1972. Р. 33.
- Сердюк И. Н., Эскин Б. Е. // Вестн. ЛГУ. 1970. Вып. 2. № 10. С. 57.
- Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
- Flory P. // Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. Р. 532.
- Crowther N. J., Eagland D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. № 9. Р. 2791.

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

Поступила в редакцию
21.X.1987