

© 1992 г. М. М. Иовлева, Л. Я. Коновалова, Л. К. Голова,
В. Н. Смирнова, Д. Р. Тур

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА ПОЛИ-БИС-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА К НЕКОТОРЫМ РАСТВОРИТЕЛЯМ

Дана количественная оценка термодинамического сродства поли-бис-трифторэтооксифосфазена (ПФ) и химически модифицированного ПФ (МПФ) к ацетону и этилацетату. На основании изотерм сорбции ацетона и этилацетата указанными полимерами составлен ряд, отражающий некоторое ухудшение термодинамического качества растворителей для ПФ и МПФ.

$$\Delta\mu_{\text{ацетон}}^{\text{МПФ}} > \Delta\mu_{\text{ацетон}}^{\text{ПФ}} > \Delta\mu_{\text{этилацетат}}^{\text{МПФ}} > \Delta\mu_{\text{этилацетат}}^{\text{ПФ}}$$

Обращено внимание на корреляцию термодинамического и вискозиметрического критерия оценки качества изученных растворителей.

Важной характеристикой при изучении свойств полимеров является их сродство к растворителю. Количественно термодинамическое сродство полимера к растворителю выражается изменением химического потенциала растворителя при его взаимодействии с полимером $\Delta\mu_i$.

Одним из способов определения $\Delta\mu_i$ в области средних и высоких концентраций полимера в растворе является измерение давления пара растворителя над полимером при его взаимодействии с растворителем, т. е. измерение изотермы сорбции. Изменение химического потенциала рассчитывают по формуле

$$\Delta\mu_i = RT \ln p_i / p_i^0, \quad (1)$$

где p_i — равновесное давление пара растворителя над раствором; p_i^0 — давление его насыщенного пара; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

В настоящей работе оценивали термодинамическое сродство полимера поли-бис-трифторэтооксифосфазена (ПФ) и химически модифицированного ПФ (МПФ), содержащего 1% додекафтогептоксигрупп в качестве заместителей у атомов фосфора, к растворителям — ацетону и этилацетату. Для исследования использовали полимер, синтезированный по методике [1]. Содержание незамещенного хлора в исследованных образцах ПФ менее 0,01 мас.%, а ММ превышает миллион (для ПФ в ацетоне $[\eta] = 5,1$ дL/g, для МПФ в ацетоне $[\eta] = 6,5$ дL/g). Учитывая особенности методики эксперимента, образцы полимеров готовили в виде таблеток, получающихся при воздействии небольшого давления. Изотермы сорбции паров растворителей измеряли на вакуумной установке с весами Мак-Бена и с электромагнитными клапанами при 20°. Перед началом экспериментов образцы полимера откачивали при комнатной температуре до постоянной массы и остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па, а сорбаты откачивали от растворенного в них воздуха.

На рис. 1 представлены полученные изотермы сорбции паров ацетона и этилацетата исследованными образцами. Изотермы имеют вид, характерный для кривых сорбции растворителей гибкоцепными полимерами: это гиперболы, асимптотически приближающиеся к линии, исходящей из $p_i / p_i^0 = 1$. На изотермах сорбции ацетона для обоих образцов полимеров наблюдаются небольшие перегибы, связанные, возможно, с одним из структурно-фазовых переходов, обнаруживаемых другими методами на ПФ в присутствии растворителя при изменении температуры [2].

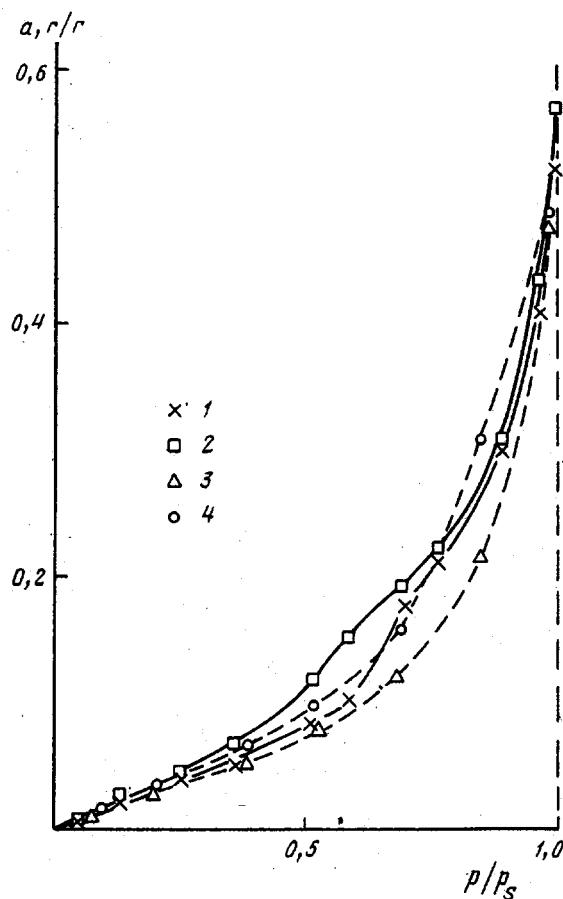


Рис. 1. Изотермы сорбции паров ацетона (1, 2) и этилацетата (3, 4) ПФ (1, 3) и модифицированным ПФ (2, 4) при 20°

Экспериментальные значения p_i/p_i^0 и рассчитанные по формуле (1) изменения химических потенциалов даны в таблице, а зависимости $\Delta\mu_i$ от массовой доли растворителя ω_i представлены на рис. 2. Как видно, абсолютные значения $\Delta\mu_i$ для исследованных областей концентраций не превышают 130 кДж/мг. Они ниже соответствующих значений $\Delta\mu_i$, например, типично гибкоцепного полизобутилена, растворяющегося в изооктане, но превышают значения $\Delta\mu_i$ для такого полужесткоцепного полимера, как целлюлоза, набухшая в воде ($\omega_i=0,05$) [3, с. 367, 369].

Все полученные кривые изменения $\Delta\mu_i$ близки друг к другу, т. е. термодинамическое средство исследованных растворителей к гомополимеру ПФ и МПФ в исследованной области концентраций различается незначительно. Однако, учитывая все-таки имеющиеся небольшие различия, можно составить ряд, отражающий некоторое ухудшение термодинамического качества растворителей:

$$\Delta\mu_1^{\text{МПФ}} \text{ацетон} > \Delta\mu_1^{\text{ПФ}} \text{ацетон} > \Delta\mu_1^{\text{МПФ}} \text{этилацетат} > \Delta\mu_1^{\text{ПФ}} \text{этилацетат}$$

В соответствии с полученными данными исследованные полимеры имеют несколько большее термодинамическое средство к ацетону, чем к этилацетату. При этом, сравнивая модифицированный полимер и гомополимер,

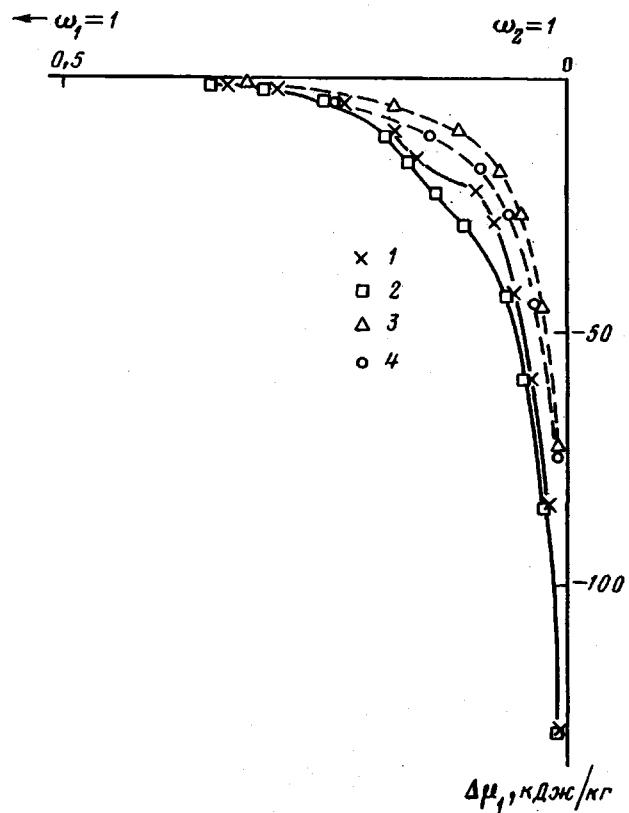


Рис. 2. Зависимость $\Delta\mu_1$ от массовой доли растворителя ω_1 при сорбции паров ацетона (1, 2) и этилацетата (3, 4) ПФ (1, 3) и модифицированным ПФ (2, 4)

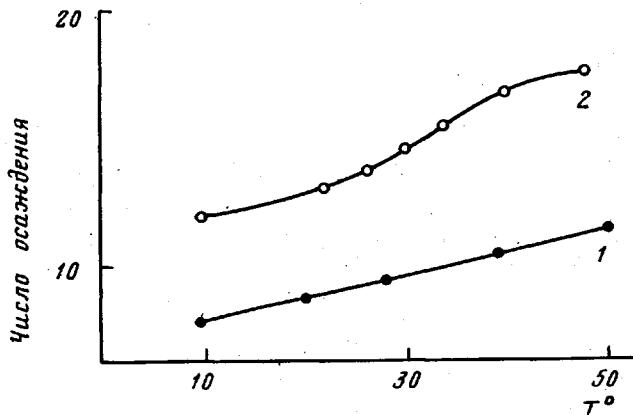


Рис. 3. Температурная зависимость чисел осаждения ПФ для 0,5%-ного раствора в этилацетате (1) и ацетоне (2)

можно заключить, что у МПФ термодинамическое средство и, следовательно, растворимость несколько выше, чем у гомополимера.

К сказанному следует добавить, что результаты сравнения термодинамического средства ПФ к ацетону и этилацетату согласуются с данными о числах осаждения, характеризующих одну из точек бинодали.

**Экспериментальные значения относительного давления пара растворителя
 p_1/p_1^0 и соответствующие им значения химического потенциала $-\Delta\mu_1$**

Параметр	Значение параметра									
Система ПФ + ацетон										
p_1/p_1^0	0,05	0,13	0,25	0,36	0,51	0,58	0,69	0,76	0,88	0,96
$-\Delta\mu_1, \text{ кДж/кг}$	128,7	84,6	58,7	42,6	27,8	22,5	15,7	11,3	5,1	1,7
Система ПФ + этилацетат										
p_1/p_1^0	0,07	0,20	0,38	0,52	0,69	0,85	0,98			
$-\Delta\mu_1, \text{ кДж/кг}$	72,4	44,8	26,8	18,0	10,5	4,6	0,5			

т. е. границы между областями однофазных растворов полимера и двухфазных систем в области низких концентраций полимера. Числа осаждения (осадитель — диоксан), определенные в интервале температур 10–50° (рис. 3), для ацетонового раствора больше, чем для этилацетатного. Другими словами, и в областях низких значений ω_2 растворяющая способность (сродство) ацетона по отношению к ПФ несколько выше, чем этилацетата.

Касаясь сопоставления значений $\Delta\mu_1$ и положения границ между однофазными растворами ПФ и двухфазными системами, необходимо обратить внимание на то, что отрицательные значения $\Delta\mu_1$ в области концентраций полимера $\omega_2 \approx 0,6–0,7$ становятся очень малыми как для ацетона, так и для этилацетата. В соответствии с этим можно считать, что у обоих сравниваемых растворителей в области средних концентраций ПФ при обычной температуре существенно понижается растворяющая способность. На значительное уменьшение растворяющей способности при средних концентрациях ПФ в ацетоне и этилацетате указывают численные значения константы Флори – Хаггинса χ_1 , рассчитанные из уравнения

$$\ln p_1/p_1^0 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (2)$$

где φ_2 — объемная доля полимера.

При изменении φ_2 от 0,98 до 0,53 значения χ_1 в случае ацетона изменяются от –0,07 до 0,65. В случае этилацетата значения χ_1 находятся в интервале 0,20–0,70. Как известно, значения $\chi_1 < 1/2$ характерны для хороших растворителей, а $\chi_1 \geq 1/2$, свидетельствуют о плохой растворяющей способности растворителя.

В связи с обсуждением вопроса о термодинамическом сродстве ПФ к ацетону и этилацетату полезно проанализировать еще вискозиметрические данные, которые также нередко используются для отнесения растворителей к категориям «хороший» или «плохой» [4]. Характеристические вязкости одного и того же образца ПФ в ацетоне и в этилацетате имеют соответственно значения 6,4 и 4,6 дл/г. В соответствии с этими значениями ацетон, в котором характеристическая вязкость больше, следует отнести к более хорошим растворителям по сравнению с этилацетатом. Иначе говоря, для ПФ наблюдается корреляция между термодинамическим и вискозиметрическим критериями оценки качества изученных растворителей. Такая корреляция между двумя независимыми критериями, как это было показано Тагер [5], по целому ряду причин проявляется не всегда. Поэтому установленный факт корреляции представляет интерес для дальнейших исследований, сопряженных в той или иной степени с выбором и оценкой растворителей при использовании ПФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Микосянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. Н., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
2. Голова Л. К., Рудинская Г. Я., Купцов С. А., Васильева Н. В., Калашник А. Т., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 805.
3. Гагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968. 536 с.
4. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Ильина М. Н., Дубовик И. И., Провоторова Н. П., Доброда Н. Б., Смуррова Е. В. // Acta Polymérica. 1986. В. 37. № 4. С. 203.
5. Гагер А. А. // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 4. С. 481.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»,
Мытищи

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
23.01.92

УДК 541.64:547.4'128

© 1992 г. Ю. Р. Колесник, А. В. Голощапов, И. В. Коваль

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ-N,N'-1,3-бис-(МЕТИЛЕН) ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСИ-4,4'-ДИПИРИДИЛИЙДИХЛОРИДА С АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Потенциометрическим и турбидиметрическим титрованием с одновременным измерением вязкости изучено полиэлектролитное взаимодействие поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридиллийдихлорида с натриевыми солями олеиновой и энантовой кислот в водных растворах. Установлено, что в системах образуются малоустойчивые полиэлектролитные комплексы, разрушающиеся при повышении ионной силы растворов. Существенный вклад в их стабильность вносит гидрофобное взаимодействие липофильных участков молекул.

Интерес к изучению структуры и свойств полиэлектролитных комплексов с ионогенными ПАВ обусловлен их практической ценностью. В частности, они известны в качестве композиционных материалов [1] и эффективных средств очистки промышленных стоков [2].

В работах [3, 4] рассмотрены закономерности межмолекулярного взаимодействия карбофункциональных производных поливинилпиридина с эмульгаторами синтетических латексов — анионными ПАВ, отмечена возможность существования «сверхэквивалентных» комплексов, вероятно, за счет агрегации мицелярных частиц с гидрофобными фрагментами макромолекул. В связи с этим представляло интерес исследовать в качестве модели водорастворимый органосилоксановый ионен, содержащий тетраметилдисилоксановые гидрофобные блоки в основной цепи, в реакции с анионными ПАВ. Следует учесть, что в литературе практически отсутствуют сведения о реакциях кремнийорганических полиэлектролитов с ПАВ.

Нами изучена реакция поли-N,N'-1,3-бис-(метилен)тетраметилдисилокси-4,4'-дипиридиллийдихлорида (I) с натриевыми солями олеиновой