ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 2, с. 275–281

ТЕРМОДИНАМИКА

УДК 541.64:536.7:547.222

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИКАРБОНАТА С ХЛОРОФОРМОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ[1]

© 2002 г. А. П. Сафронов, А. И. Суворова, Е. В. Королева

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 27.02.2001 г.
Принята в печать 16.05.2001 г.

Измерены величины энтальпии растворения образцов ПК разной степени кристалличности и энтальпии разбавления их гомогенных растворов и гетерогенных смесей с хлороформом и ДМФА в избытке соответствующих растворителей при 298 K. Энтальпия смешения систем, рассчитанная по термохимическому циклу, принимает большие отрицательные значения во всей области составов и зависит от степени кристалличности ПК. Предложен способ разделения вкладов взаимодействия компонентов, разрушения кристаллической решетки упорядоченных и расстекловывания аморфных участков частично кристаллических полимеров в энтальпию смешения на основании анализа концентрационных зависимостей энтальпии разбавления. Рассчитаны значения энтальпийного параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, которые составили –0.63 для растворов ПК в хлороформе и –0.40 для растворов в ДМФА.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси на основе кристаллических полимеров, например ПЭ, ПА, полиэфиров, ПК и т.д., занимают значительное место среди полимерных материалов. Во многих случаях они содержат жидкие низкомолекулярные добавки, например пластификаторы. Часто изделия из кристаллических полимеров находятся в длительном контакте с жидкими средами, что может сопровождаться медленно протекающими процессами растворения и структурного старения. Все это обусловливает как прикладной, так и фундаментальный научный интерес к процессам взаимодействия кристаллических полимеров с низкомолекулярными жидкостями. Между тем в литературе имеется лишь очень небольшое число работ, посвященных термодинамике растворения кристаллических полимеров. Следует упомянуть ранние работы Gee с сотрудниками [1, 2], в которых методом сорбции были исследованы растворы ПП в различных кетонах, работы Михайлова и Файнберга [3] по измерению энтальпии растворения полиамидных волокон в различных растворителях, Каргина с сотрудниками [4] по изучению термодинамики растворения капронового волокна. Позднее вопросам влияния кристалличности полимера на его взаимодействие с пластификаторами был посвящен ряд работ Рабиновича и Лебедева с сотрудниками [5, 6].

Сложность экспериментальных исследований термодинамики растворения кристаллических полимеров обусловлена самой природой этого процесса. В силу большого размера макромолекул полимеры всегда растворяются через стадию концентрированного раствора, когда молекулы растворителя проникают в структуру полимера и постепенно ее разбавляют. Таким образом, в процессе растворения кристаллического полимера должны были бы сосуществовать чистый растворитель и набухший полимер. Однако раствор с высокой концентрацией кристаллического полимера является термодинамически неустойчивым, поскольку находится под линией ликвидуса. В связи с этим кристаллические полимеры, как правило, ниже $T_{пл}$ по кинетическим причинам не рас-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454).

E-mail: Alexander.Safronov@usu.ru (Сафронов Александр Петрович).

творяются даже в тех растворителях, к которым у них есть термодинамическое сродство. Лишь некоторые кристаллические полимеры способны растворяться при комнатной температуре. По-видимому, наиболее хорошо изученным среди них является ПЭО. Влияние кристалличности на энтальпию смешения ПЭО с рядом растворителей было подробно рассмотрено, в частности, в работе [7].

Другим таким примером является ПК – один из важнейших конструкционных пластиков, мировое производство которого непрерывно растет благодаря уникальному сочетанию хороших оптических и физико-механических свойств [8]; термодинамика растворения ПК, однако, практически не изучена. В отличие от ПЭО, $T_{пл}$ которого лишь незначительно превышает комнатную, а T_c, напротив, значительно ниже нуля, ПК имеет $T_{пл}$ = 523 K [9], что значительно выше комнатной, и T_c = 422 K [10]. Поэтому аморфная часть ПК при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии. Степень кристалличности ПК сильно зависит от условий получения образца, что позволяет варьировать ее в широких пределах [11]. В силу указанных особенностей ПК представляет собой исключительно интересный объект для изучения влияния степени кристалличности на термодинамику растворения полимера. При комнатной температуре ПК может растворяться только в некоторых растворителях, в частности в хлороформе и ДМФА.

В этой связи задача настоящей работы – экспериментальное исследование энтальпии смешения частично кристаллического ПК с хлороформом и ДМФА при 298 K во всей области составов, выделение вкладов, обусловленных межмолекулярным взаимодействием с растворителем и особенностями структуры ПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ПК на основе дифенилолпропана с $M = 3 \times 10^4$, рассчитанной из значений характеристической вязкости растворов в хлороформе при 298 K по уравнению [12]

$$[\eta] = 1.2 \times 10^{-4} M^{0.82}$$

Были приготовлены три образца ПК разной степени кристалличности, определенной рентгенографически. Образец ПК-1 с высокой степенью кристалличности (46%) получали медленным испарением раствора в хлороформе при 298 K. Он представлял собой молочно-белую пленку. Образец ПК-2 с малой степенью кристалличности (26%), полученный испарением растворов в метиленхлориде, имел вид прозрачной пленки. Образец ПК-3 был рентгеноаморфным, что достигали переосаждением ПК из раствора в хлороформе в этанол. Термограммы образцов в интервале 300–600 K получали методом ДСК на калориметре ДСМ-3А. Отчетливый пик плавления при 523 K наблюдали лишь для образца ПК-1. Измеренная энтальпия плавления составила 20 Дж/г. Для образцов ПК-2 и ПК-3 пиков плавления обнаружено не было, что связано с их низкой степенью кристалличности.

Растворители (хлороформ и ДМФА) очищали по общепринятым методикам [13], контроль чистоты осуществляли по величине показателя преломления.

Экспериментально при 298 K измеряли энтальпии растворения полимера $\Delta H_{раств}$ и энтальпии разбавления $\Delta H_{разб}$ заранее приготовленных гомогенных и гетерогенных смесей с растворителями заданной концентрации φ_2, которые готовили непосредственно в калориметрических ампулах либо добавлением растворителя (при малых концентрациях), либо сорбцией его паров (при больших концентрациях). Для достижения равновесия смеси термостатировали в течение нескольких недель. Калориметрический опыт заключался в измерении количества тепла, выделявшегося или поглощавшегося при разбивании ампул в большой избыток растворителя при периодическом перемешивании. Измерения проводили на калориметрах типа Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см^3, чувствительность 0.71 В/Вт) и МИД-200 (объем камеры 100 см^3, чувствительность 0.22 В/Вт). Относительная погрешность определения тепловых эффектов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены величины энтальпии разбавления смесей ПК с хлороформом и ДМФА при 298 K в зависимости от объемной доли полимера в исходной (разбавляемой) смеси. Фазовое состояние исходных смесей было различно. При содержании ПК до 30% это были прозрачные гомогенные растворы, при большей концентрации – мутные гетерогенные системы. В результате разбавления избытком растворителя во всех случаях получали разбавленный гомогенный раствор с концентрацией 0.1%.

Из рисунка видно, что величины $\Delta H_{раств}$ и $\Delta H_{разб}$ отрицательны во всей области составов для всех исследованных систем. Абсолютные значения $\Delta H_{раств}$ закономерно увеличиваются в ряду ПК-1 – ПК-2 – ПК-3 по мере уменьшения степени

кристалличности, что связано с уменьшением затрат тепла на разрушение кристаллитов ПК при растворении. Характер концентрационных зависимостей $\Delta H_{разб}$ однотипен для всех образцов: они состоят из трех чередующихся участков убывания, возрастания и вновь убывания. Наблюдаемый вид зависимостей является следствием интегрального характера величин $\Delta H_{разб}$, включающих вклады, обусловленные как взаимодействием компонентов в системе, так и структурными превращениями частично кристаллического полимера в процессе растворения. Энтальпию смешения кристаллического полимера с растворителем Δh^m принято представлять [14] в виде суммы двух вкладов: энтальпии плавления полимерных кристаллов $\Delta H_{пл}$, которая всегда положительна, и энтальпии взаимодействия аморфного полимера с молекулами растворителя $\Delta H_{взаим}$, которая может иметь разные знаки

$$\Delta h^m = \Delta H_{пл} + \Delta H_{взаим} \quad (1)$$

Эта формула носит самый общий характер, и для практического применения должна быть конкретизирована. Представляется удобным использовать идею разделения вкладов в тепловой эффект применительно к величинам $\Delta H_{разб}$ растворов кристаллических полимеров, поскольку именно они являются первичными экспериментальными данными, используемыми для расчета значений Δh^m.

Подробный анализ ожидаемого характера концентрационной зависимости энтальпии разбавления смесей частично кристаллического полимера с атермическим растворителем был дан в работе [7] для случая, когда аморфная часть полимера находится в высокоэластическом состоянии. Схематично эта зависимость представлена кривой *1* на рис. 2. Для удобства сопоставления с экспериментом значения $\Delta H_{разб}$ рассчитаны на 1 г ПК.

Ордината точки *А* на кривой *1* (рис. 2) соответствует $\Delta H_{раств}$, которая равна $\Delta H_{пл}$ кристаллических областей. При добавлении в систему растворителя он вначале распределяется в аморфной части полимера, количество кристаллитов остается неизменным и $\Delta H_{разб}$ не изменяется с составом вплоть до точки *Б*, где раствор в аморфной фазе становится насыщенным относительно кристаллитов при данной температуре. В смесях, где концентрация полимера меньше, чем в точке *Б*, количество кристаллитов пропорционально уменьшается, и $\Delta H_{разб}$ также соответственно понижается вплоть до точки *В*, которая соответствует пределу растворимости частично кристаллического полимера – его насыщенному раствору $\varphi_{2,нас}$. Зависимость $\Delta H_{разб}$ от количества предварительно добавленного растворителя является линейной, однако концентрация раствора, выраженная в массовых, мольных или объемных долях – нелинейная функция количества компонента в растворе, поэтому участок *БВ* на графике представляет собой не прямую, а кривую линию, подчиняющуюся уравнению

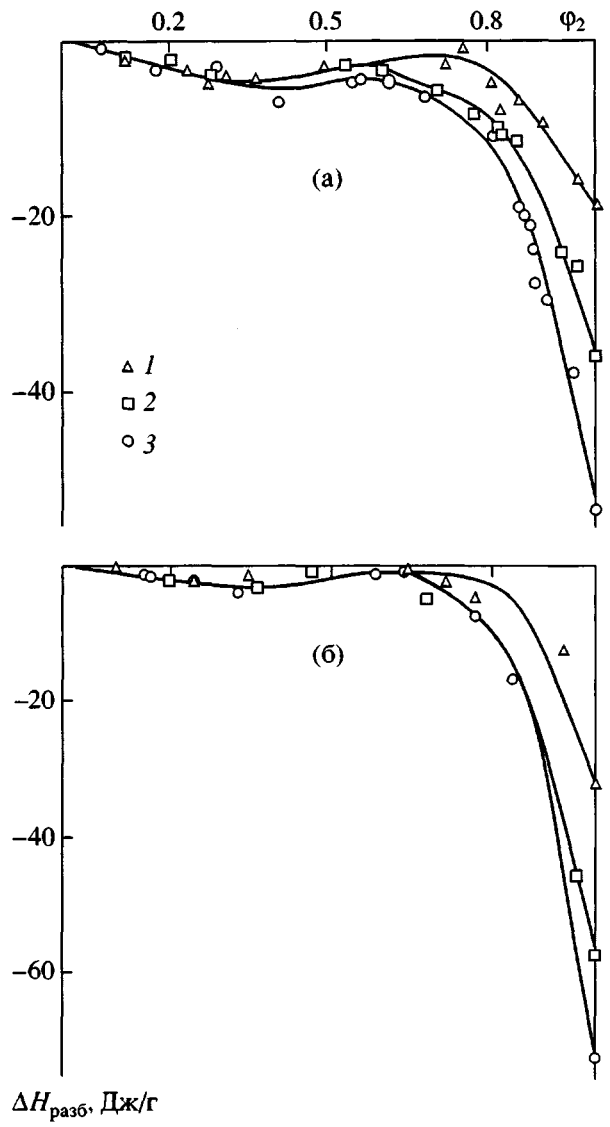

Рис. 1. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления смесей образцов ПК-1 (*1*), ПК-2 (*2*) и ПК-3 (*3*) с хлороформом (а) и ДМФА (б) при 298 K.

$$\Delta H_{разб}(\varphi_2) = \Delta H_{пл.кр}\frac{\varphi_2 - \varphi_{2,нас}}{\varphi_2(1 - \varphi_{2,нас})}$$

Абсцисса точки *Б* на графике зависит от концентрации насыщенного раствора $\varphi_{2,нас}$ и степени

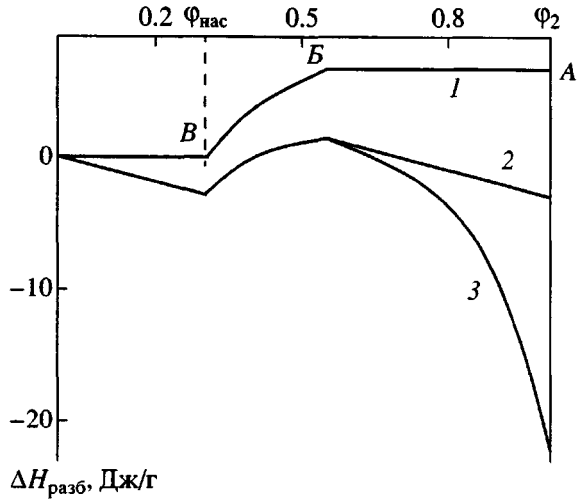

Рис. 2. Схематичная концентрационная зависимость энтальпии разбавления смесей частично кристаллического полимера с атермическим растворителем (*1*), с неатермическим растворителем (*2*), с неатермическим растворителем с учетом стеклообразного состояния аморфной части полимера (*3*). Пояснения в тексте.

кристалличности полимера – æ. Несложные рассуждения приводят к следующей взаимосвязи:

$$\varphi_{2,\text{Б}} = \frac{\varphi_{2,\text{нас}}}{1 - æ(1 - \varphi_{2,\text{нас}})}$$

Кривая *1* на рис. 2 соответствует следующему набору параметров

$$\Delta H_{\text{пл}} = 10 \text{ Дж/г}, \quad \varphi_{2,\text{нас}} = 0.3, \quad æ = 0.6 \qquad (2)$$

Расширим проведенное выше рассмотрение концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ кристаллического полимера на случай регулярного раствора. Энтальпия смешения аморфного полимера с растворителем в приближении Флори–Хаггинса определяется параметром χ и задается простым уравнением

$$\Delta h^m = \chi RT\varphi_1\varphi_2 \qquad (3)$$

Энтальпия смешения и энтальпия разбавления растворов полимера связаны известным уравнением термохимического цикла, предложенного Тагер [15] и широко применяемого для экспериментального определения Δh^m

$$\Delta h^m = \varphi_2(\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}) \qquad (4)$$

Используя уравнения (3) и (4), нетрудно показать, что энтальпия разбавления в этом случае линейно зависит от концентрации полимера. В расчете на 1 г полимера она равняется

$$\Delta H_{\text{разб}} = \chi RT\varphi_2/M_1 \qquad (5)$$

Тогда концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ в регулярном растворе частично кристаллического полимера будет представлять собой комбинацию зависимости, изображенной кривой *1* на рис.2, и линейной зависимости (5). В качестве примера рассмотрим модельную систему кристаллический полимер–растворитель с использованным выше набором параметров, задаваемым равенствами (2), и сильным экзотермическим взаимодействием компонентов, которому отвечает отрицательное значение $\chi = -1$. Зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ от состава такой системы описывается кривой 2 (на рис. 2). Видно, что "включение" энергетически сильных межмолекулярных взаимодействий при растворении кристаллического полимера приводит к появлению трех наклонных участков на кривой $\Delta H_{\text{разб}}$, что качественно соответствует экспериментальным данным для растворов ПК, представленных на рис. 1, с тем отличием, что для модельной системы первый и третий участки имеют одинаковый наклон, а для растворов ПК их наклон существенно разный. В области концентрированных растворов $\Delta H_{\text{разб}}$ принимает значительно более отрицательные значения, чем это следует из анализа модели.

Причина отклонения состоит в том, что в модели пока не учтен тот факт, что аморфная часть ПК при температуре опыта 298 K находится в стеклообразном состоянии, и при ее растворении проявляются эффекты, связанные с разрушением структуры стеклообразного полимера. Уже в первых экспериментальных работах по термодинамике растворов полимеров было обнаружено [16, 17], что растворение полимерных стекол часто сопровождается выделением значительного количества тепла, обусловленного разрушением их рыхлой метастабильной структуры. Поэтому для анализа тепловых эффектов растворения ПК вместо уравнения (1) нужно использовать следующее:

$$\Delta h^m = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{с}}, \qquad (6)$$

где $\Delta H_{\text{с}}$ отражает влияние стеклообразного состояния аморфной части полимера.

Для учета такого влияния воспользуемся результатами теоретического рассмотрения, проведенного в работах [18, 19], согласно которому

вклады расстекловывания полимера в Δh^m и $\Delta H_{\text{разб}}$ задаются выражениями

$$\Delta h^m = \varphi_2 \varepsilon_{22} \varphi_V^0 (1 - \varphi_2^{1/\varphi_V^0 - 1})$$
$$\Delta H_{\text{разб, с}} = \varepsilon_{22} \varphi_V^0 \varphi_2^{1/\varphi_V^0 - 2}, \quad (7)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера в расчете на 1 моль звеньев, φ_V^0 – доля метастабильных вакансий в структуре полимера. Энергия когезии – большая отрицательная величина, что и определяет знак вклада расстекловывания в Δh^m и $\Delta H_{\text{разб}}$. Доля метастабильных вакансий незначительна, поэтому показатель степени при φ_2 велик, и отрицательные значения $\Delta H_{\text{разб}}$ резко убывают при уменьшении концентрации полимера.

Кривая *3* на рис. 2 представляет собой концентрационную зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ для той же модельной системы, что и кривые *1*, *2*, но с добавлением вклада (7) при следующих значениях параметров: $\varepsilon_{22} = -80$ кДж/моль, $\varphi_V^0 = 0.1$. Видно, что концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ в этом случае имеет те же особенности, что и наблюдаемые на опыте для растворов ПК (рис. 1).

Таким образом, характерный вид зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ от состава раствора для ПК является следствием суперпозиции трех факторов – наличия частичной кристалличности в полимере, сильного взаимодействия с растворителем и стеклообразного состояния полимера в аморфной части. Следует отметить, что данные черты сохраняются для всех образцов, в том числе и для ПК-3, степень кристалличности которого не фиксируется рентгенографически.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости средней энтальпии смешения трех образцов поликарбоната с хлороформом и ДМФА при 298 K, рассчитанные по данным рис. 1 с использованием уравнения (4). Видно, что во всех случаях зависимости выражаются плавными кривыми, целиком лежащими в области отрицательных значений энтальпии. Знак энтальпии смешения обусловлен суперпозицией экзотермического вклада расстекловывания аморфной части, эндотермического вклада плавления кристаллитов и вклада взаимодействий, который может иметь разные знаки. По мере увеличения степени кристалличности полимера в ряду ПК-3–ПК-2–ПК-1 абсолютные значения Δh^m закономерно уменьшаются.

Оценим вклад в Δh^m, связанный с взаимодействием компонентов. Для этого заметим, что начальный участок модельной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$

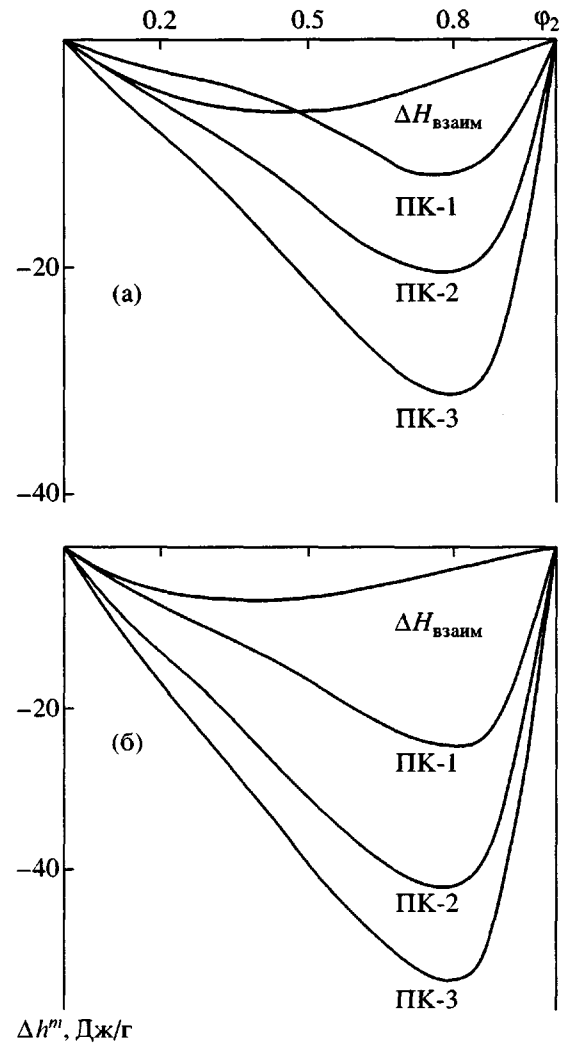

Рис. 3. Концентрационные зависимости энтальпии смешения и взаимодействия образцов ПК с хлороформом (а) и ДМФА (б) при 298 K.

от состава на рис. 2 определяется только взаимодействием компонентов, но не структурой полимера. С известной долей условности можно экстраполировать аналогичный участок экспериментальных зависимостей рис. 1 на весь концентрационный диапазон, получив тем самым оценочные значения вклада взаимодействия в энтальпию разбавления растворов ПК в рамках модели регулярного раствора.

Экстраполяция начального участка на ось $\varphi_2 = 1$ дает величину $\chi RT/M_1$ (уравнение 5), что позволяет рассчитать величину параметра Флори–Хаггинса для растворов ПК в хлороформе и ДМФА. Начальные участки зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$ совпадают для трех образцов ПК, поэтому взаимодействие образцов с растворителем характеризуется единым

значением χ, что вполне закономерно, поскольку образцы отличаются лишь степенью кристалличности. Значения параметра χ составили –0.63 для растворов в хлороформе и –0.40 для растворов в ДМФА. Таким образом, оба растворителя ПК являются хорошими в термодинамическом смысле, причем акцепторный растворитель – хлороформ несколько лучше взаимодействует с ПК, чем донорный растворитель ДМФА. По-видимому, это обусловлено тем, что у самого ПК сильнее выражены донорные свойства за счет карбонильных групп, чем акцепторные свойства за счет π-электронной системы бензольных колец.

Найденные значения параметра χ позволяют рассчитать концентрационную зависимость $\Delta H_{\text{взаим}}$ по уравнению (3) во всей области составов. Данные зависимости для растворов ПК в хлороформе и ДМФА также представлены на рис. 3. Видно, что энтальпия взаимодействия отрицательна, но относительно невелика по абсолютной величине. Это указывает на то, что основными вкладами в экспериментальные значения энтальпии смешения ПК с хлороформом и ДМФА являются эффекты, связанные с кристалличностью и стеклообразностью ПК.

Из сопоставления данных рис. 3 следует, что хотя ПК энергетически более сильно взаимодействует с хлороформом, чем с ДМФА, экспериментальные значения Δh^m соотносятся прямо противоположным образом: в случае ДМФА они более отрицательны, чем в случае хлороформа. Данный эффект не укладывается в рамки примененной модели, поскольку вклады кристалличности и расстекловывания зависят только от полимера, но не от растворителя. По-видимому, он обусловлен специфическими особенностями ПК.

Известно, что для ПК характерно явление стимулированной растворителем кристаллизации [20–22], которую вызывают некоторые пластификаторы и растворители, в частности хлороформ. Для ДМФА это явление не описано. Вероятно, протекающая в смесях с хлороформом дополнительная кристаллизация ПК уменьшает долю аморфной стеклообразной части в его структуре. Это вызывает увеличение эндотермического вклада $\Delta H_{\text{пл}}$ и уменьшение экзотермического вклада ΔH_c в выражении (6), что приводит к менее отрицательным интегральным значениям Δh^m в системе ПК–хлороформ по сравнению с системой ПК–ДМФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown W.B., Gee G., Taylor W.D.* // Polymer. 1964. V. 5. № 7. P. 362.
2. *Allen G., Booth C., Gee G., Holden G, Williamson G.R.* // Polymer. 1964. V. 5. № 7. P. 369.
3. *Михайлов Н.В., Файнберг Э.З.* // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 1. С. 44.
4. *Берестнев В.А., Гатовская Т.В., Каргин В.А., Яминская Е.Я.* // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 6. С. 694.
5. *Рабинович И.Р., Лебедев Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.
6. *Лебедев Б.В., Евстропов А.А., Белов В.И.* // Термодинамика органических соединений. Горький, 1977. Вып. 6. С. 3.
7. *Сафронов А.П., Ковалев А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
8. *Thayer A.* // Chem. Eng. News. 1998. V. 6. P. 20.
9. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.
11. *Шнелл Г.* Физика и химия поликарбонатов. М.: Химия, 1967.
12. *Dobkowski Z., Brzezinski J.* // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 5. P. 537.
13. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
14. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
15. *Тагер А.А., Домбек Ж.С.* // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
16. *Тагер А.А., Каргин В.А.* // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
17. *Schulz G.V., Hellfritz H.* // Z. Electrochem. 1953. V. 57. № 9. P. 835.
18. *Сафронов А.П., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
19. *Сафронов А.П.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург: Уральский гос. техн. ун-т, 2000.
20. *Mercier J.P.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1967. V. 16. P. 2059.
21. *Varnell D.F., Runt J.P., Coleman M.M.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 7. P. 1350.
22. *Суворова А.И., Юрьева Л.Д., Егорова Л.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 247.

Enthalpy of the Interaction of Semicrystalline Polycarbonate with Chloroform and Dimethylformamide

A. P. Safronov, A. I. Suvorova, and E. V. Koroleva

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

Abstract—The enthalpy of dissolution of polycarbonate (PC) samples with different degrees of crystallinity in chloroform and dimethylformamide and the enthalpy of dilution of homogeneous solutions and heterogeneous mixtures in an excess of the respective solvents were measured at 298 K. The enthalpy of mixing for the systems calculated from the thermochemical cycle is essentially negative over the entire range of compositions and is dependent on the degree of crystallinity of PC. A method based on analysis of concentration dependences of the enthalpy of dilution was proposed for separating the contributions to the enthalpy of mixing from the interaction of the components, disruption of the crystalline ordered regions in semicrystalline polymers, and devitrification of their amorphous regions. The values of the Flory–Huggins interaction enthalpy parameter were estimated at –0.63 and –0.40 for solutions of PC in chloroform and dimethylformamide, respectively.