

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1963

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*А. А. Тагер, М. В. Цилипонткина, В. Е. Древаль,
О. В. Нечаева*

За последние годы опубликовано очень много работ по термодинамике разбавленных растворов полимеров в разных по химической природе растворителях. Влияние природы растворителя на термодинамические свойства концентрированных растворов полимеров не изучено, если не считать работ Бауна и сотрудников [1—2]. В предыдущем сообщении [3] нами рассматривались экспериментальные данные об энталпии растворов полиизобутилена во всей области концентраций. Данная работа посвящена исследованию давления пара над концентрированными растворами полиизобутилена в разных растворителях и вычислению разности изобарно-изотермических потенциалов и энтропии смешения.

Экспериментальная часть

Определение давления пара над растворами полиизобутилена производили при помощи сорбционной установки, схема которой приведена в [4]. Пружинные весы изготавливали из отожженных молибденовых спиралей с чувствительностью 5 мг/мм. Измерения производили при температуре $25 \pm 0,05^\circ$ и давлении 10^{-6} мм рт. ст.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров разных жидкостей на фракционированном полиизобутилене (мол. вес $1,99 \cdot 10^6$). Из рисунка видно, что полиизобутилен хорошо поглощает пары четыреххлористого углерода, толуола и циклогексана, значительно хуже сорбирует пары бутилпропионата, в котором он ограниченно набухает, и совершенно не поглощает пары метилового спирта. Метиловый спирт является абсолютно инертной жидкостью по отношению к полиизобутилену.

Рис. 1 и рис. 2, а, на котором эти же данные представлены в других координатах (w_2 — весовая доля полимера), наглядно показывают переход от нерастворителя к хорошему растворителю, при взаимодействии которого с полиизобутиленом давление пара понижается наиболее сильно. На рис. 2, а кривая для системы полиизобутилен — бензол взята из работы Бауна и Валида [2], с данными которой полностью совпадают наши данные для системы полиизобутилен — циклогексан.

Обсуждение результатов

Нам представляется необходимым отметить, что при сравнении любых свойств растворов полимеров в разных растворителях концентрацию раствора нельзя выражать в весовых долях, так как последняя не определяет количества поглощенного растворителя, а зависит от его плотности.

Сравнение любого свойства следует производить для растворов одной и той же мольной или объемной доли.

Мольная доля рассчитывалась по уравнению

$$N_2 = \frac{g_2/M_2^*}{(g_1/M_1) + (g_2/M_2^*)}, \quad (1)$$

где M_2^* — молекулярный вес звена цепи полизобутилена. Пересчет весовой доли в мольную и объемную доли производился по уравнениям

$$N_2 = \frac{1}{1 + (W_1 M_2^*)/(W_2 M_1)}, \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{1 + (w_1 d_2)/(w_2 d_1)}, \quad (3)$$

где d_1 и d_2 — плотности растворителя и полимера.

На рис. 2, б приведена зависимость относительного давления пара над всеми исследованными растворами от состава раствора, выраженного в мольных долях. Из рисунка видно, что кривые для толуола и CCl_4 сливаются во всей области концентраций. Почти во всей области концентраций они сливаются с кривой для циклогексана, которая проходит несколько выше в области высоких концентраций полимера ($N_2 > 0,8$). Кривая для бутилпропионата проходит значительно выше. Точно так же располагаются кривые относительных давлений пара для этих систем в том случае, когда концентрация раствора выражена в объемных долях.

Данные рис. 2, б свидетельствуют о том, что толуол, CCl_4 и циклогексан являются одинаково хорошими растворителями по отношению к полизобутилену и плохим растворителем является бутилпропионат. Это заключение более наглядно следует из рис. 3, на котором представлена зависимость разности химических потенциалов $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ от состава раствора, выраженного в мольных долях. Величины $\Delta\mu_1$ рассчитывались по уравнению

$$\Delta\mu_1 = 2,303 RT \lg \frac{P}{P_s}, \quad (4)$$

где T — температура опыта в градусах Кельвина, R — газовая постоянная ($R = 1,987 \text{ кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$) и P_s — давление насыщенных паров.

Из рис. 3 видно, что термодинамическое средство CCl_4 и толуолу к полизобутилену во всей области концентраций совершенно одинаково; очень незначительно отличается от этих значений средство циклогексана. Ниже проходит кривая для бензола. Бутилпропионат к полизобутилену имеет очень малое термодинамическое средство. Данные рис. 3 были

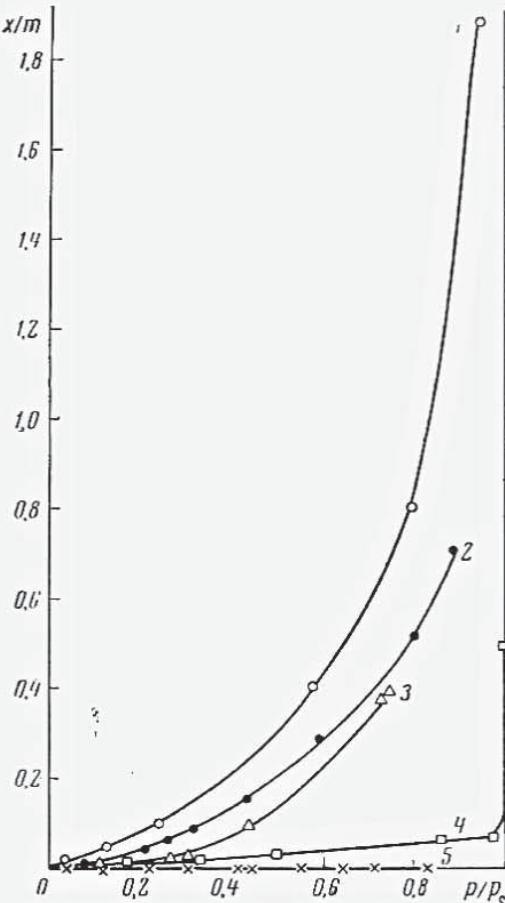


Рис. 1. Изотермы сорбции паров на ПИБ:
1 — CCl_4 ; 2 — толуол; 3 — циклогексан; 4 — бутилпропионат; 5 — метиловый спирт

использованы нами для расчета значений $\Delta\bar{S}_1$, который производился по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 \quad (5)$$

Значения $\Delta\bar{H}_1$, необходимые для расчета, были взяты из работы [3].

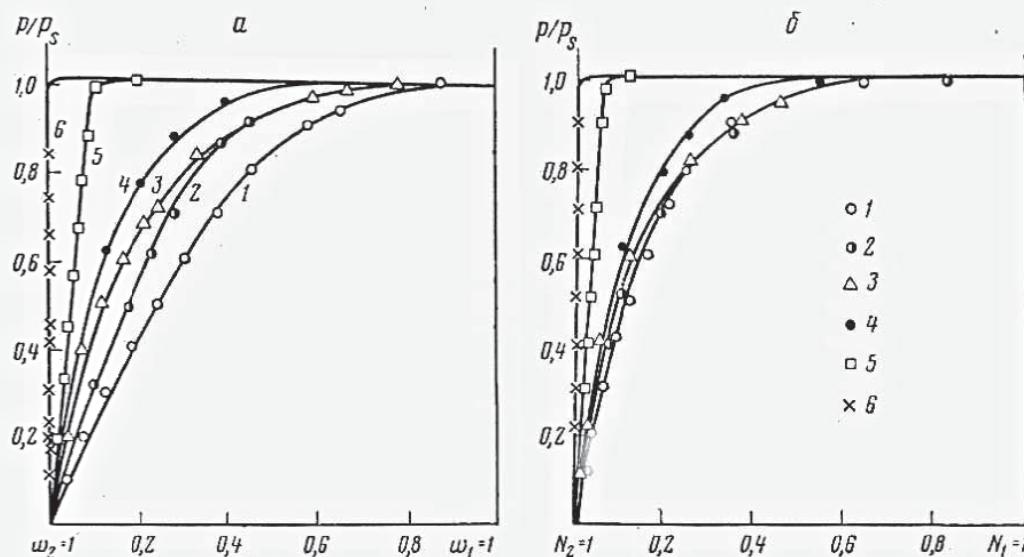


Рис. 2. Зависимость относительного давления паров растворителей от весовой доли (а), от мольной доли (б):

1 — CCl_4 ; 2 — толуол; 3 — циклогексан; 4 — бензол (по Бауну); 5 — бутилпропионат; 6 — метиловый спирт

На рис. 4, а приведена зависимость величин $T\Delta\bar{S}_1$ от мольной доли полимера, а на рис. 4, б — от объемной доли. На обоих рисунках отдельно,

в более крупном масштабе, приведены результаты для области больших разбавлений. Порядок кривых на обоих рисунках один и тот же: наибольшая энтропия смешения наблюдается для толуола, наименьшая — для циклогексана.

Помимо указанных трех кривых на рис. 4, б изображена кривая $T\Delta\bar{S}_1 = f(\varphi_2)$ для изооктана и теоретические кривые (пунктирные), рассчитанные по уравнению Миллера [5] для разных координационных чисел Z .

$$\Delta\bar{S}_1 = R \left[\ln \frac{1}{\varphi_1} + \frac{Z}{2} \ln \left\{ 1 - \frac{2\varphi_2}{Z} \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right\} \right], \quad (6)$$

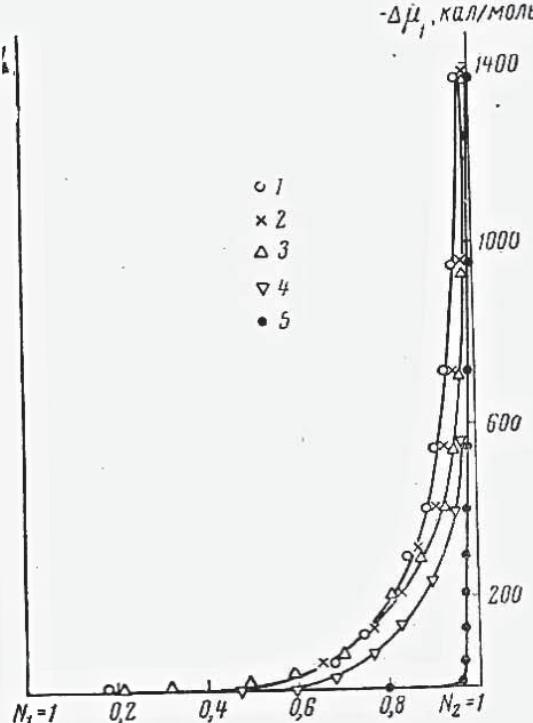


Рис. 3. Зависимость $\Delta\bar{\mu}_1$ от мольной доли:

1 — CCl_4 ; 2 — толуол; 3 — циклогексан;

4 — бензол; 5 — бутилпропионат

где φ_1 и φ_2 — объемные доли соответственно растворителя и полимера, Z — координационное число, R — газовая постоянная, x — число сегментов в цепи.

Из рисунка 4, б с очевидностью следует, что теоретические кривые не могут описать эксперимент прежде всего потому, что для разных растворителей при одном и том же значении φ_2 наблюдаются разные значения $T\Delta\bar{S}_1$, а теория требует неизменных значений энтропии смешения. Интересно, что наилучшим образом теоретические кривые совпадают с экспериментальными данными для системы полиизобутилен—изооктан. Это совпадение

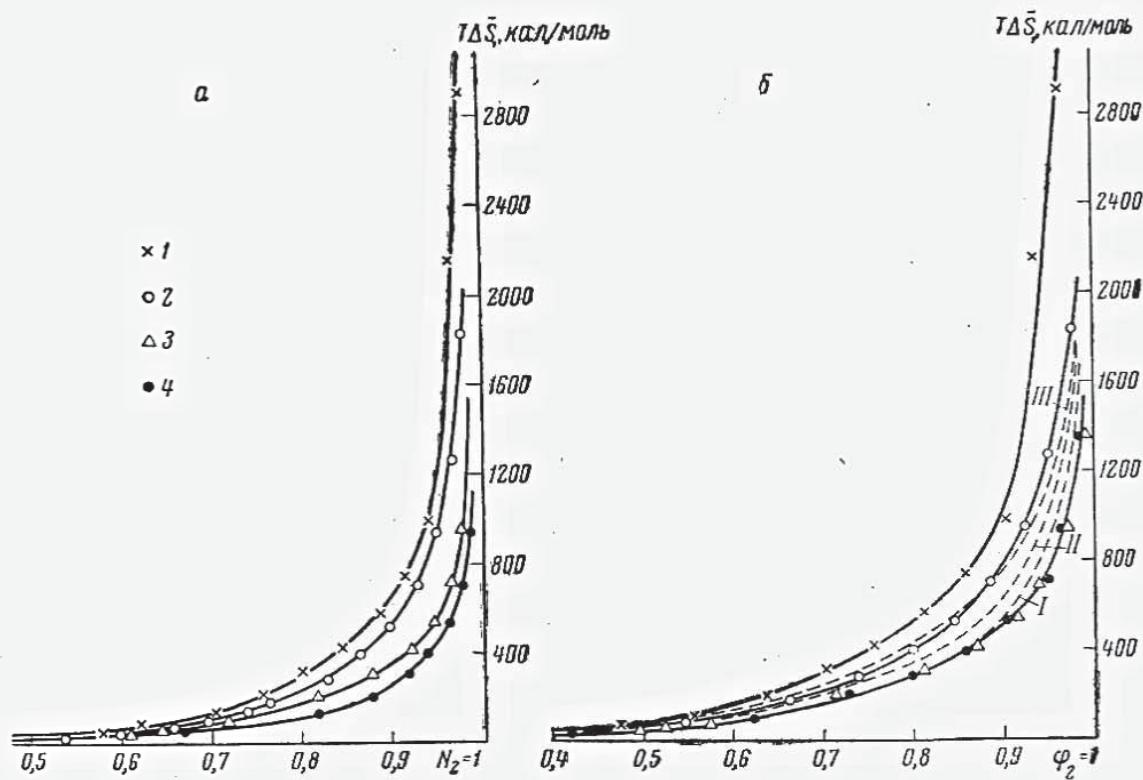


Рис. 4. Зависимость $T\Delta\bar{S}_1$ от состава раствора: *a* — от мольной доли, *б* — от объемной доли

1 — толуол; 2 — CCl_4 ; 3 — циклогексан; 4 — изооктан. Пунктирные кривые — теоретические значения $T\Delta\bar{S}$: I — при $Z = 3$; II — при $Z = 4$; III — при $Z = 6$.

не является случайным, ибо эта система атермическая, а теория Флори-Хаггинаса может быть в принципе справедлива только для атермических систем. Наличие теплового эффекта растворения, т. е. отклонение от атермичности, влечет за собой необходимое отклонение величин $\Delta\bar{S}_1$ от теоретических значений.

Поскольку растворы полиизобутилена являются равновесными во всей области концентраций, мы считали возможным для подсчета величин $\Delta\mu_2$ и $\Delta\bar{S}_2$ воспользоваться уравнением Гиббса-Дюгема.

$$N_1 d(\Delta\mu_1) = -N_2 d(\Delta\mu_2) \quad (7)$$

$$N_1 d(\Delta\bar{S}_1) = -N_2 d(\Delta\bar{S}_2), \quad (8)$$

откуда

$$\Delta\mu_2 = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta\mu_1) \quad (9)$$

$$\Delta\bar{S}_2 = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta\bar{S}_1), \quad (10)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли соответственно растворителя и полимера, a и b — пределы интегрирования, соответствующие определенным значениям $\Delta\mu_1$ и $\Delta\bar{S}_1$ при заданных значениях N_1/N_2 .

Расчет величин $\Delta\mu_2$ и $\Delta\bar{S}_2$ производился графически, для чего строилась зависимость $N_1/N_2 = f(\Delta\mu_1)$ и $N_1/N_2 = f(\Delta\bar{S}_1)$. Известно, что в указанных координатах обе ветви кривых уходят в бесконечность,

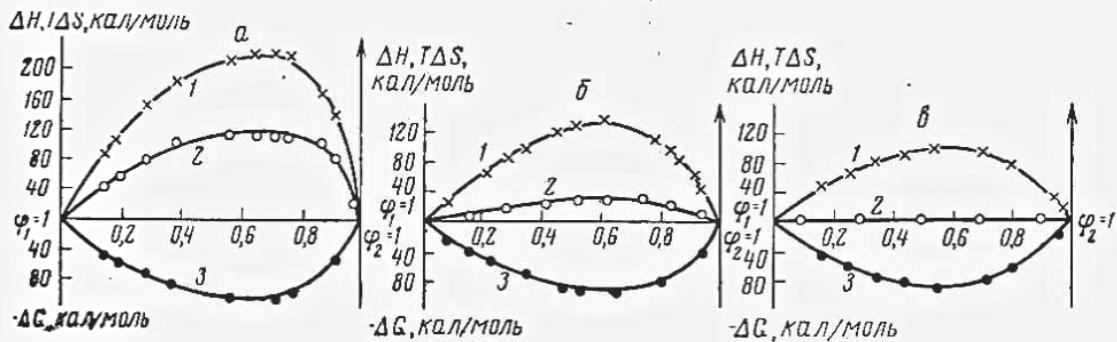


Рис. 5. Зависимость термодинамических функций раствора от состава, выраженного в объемных долях: *а* — толуол; *б* — CCl_4 ; *в* — циклогексан
1 — $T\Delta S$; 2 — ΔH ; 3 — ΔG

что создает трудность выбора пределов интегрирования. Поэтому в качестве нижнего предела было взято значение не $N_1/N_2 = 0$, а $N_1/N_2 = 0,005$ ($N_2 = 0,995$). Верхним пределом являлась каждый раз заданная концентрация раствора. Таким образом, рассчитывалась разность между значениями μ_2 и \bar{S}_2 раствора заданной концентрации и раствора с $N_2 = 0,995$. Эти величины представляют собою площадь, заключенную между отрезками абсциссы и кривой, отсекаемыми двумя ординатами ($N_1/N_2 = 0,005$ и заданными значениями N_1/N_2). Площади определялись методом взвешивания на аналитических весах.

Располагая значениями $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$, $T\Delta\bar{S}_1$, $T\Delta\bar{S}_2$, $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{H}_2$ (3) мы рассчитывали разности ΔG и $T\Delta S$, ΔH по уравнениям:

$$\Delta G = N_1 \Delta\mu_1 + N_2 \Delta\mu_2 \quad (11)$$

$$T\Delta S = T(N_1 \Delta\bar{S}_1 + N_2 \Delta\bar{S}_2) \quad (12)$$

$$\Delta H = N_1 \Delta\bar{H}_1 + N_2 \Delta\bar{H}_2 \quad (13)$$

На рис. 5 представлены кривые зависимости ΔG , $T\Delta S$ и ΔH от состава раствора, выраженного в объемных долях. Из рисунка видно, что кривые $\Delta G = f(\phi_2)$ для всех растворов лежат в отрицательной области, а кривые $T\Delta S = f(\phi_2)$ и $\Delta H = f(\phi_2)$ — в положительной. Полизобутилен в циклогексане растворяется с небольшим поглощением тепла [3], которое мы не учитывали при расчете величин ΔS . Поэтому кривая $T\Delta S = f(\phi_2)$ для системы циклогексан—полизобутилен должна фактически проходить несколько выше, чем на рис. 5, но разница эта очень незначительна.

Положительные значения ΔH свидетельствуют о неблагоприятном энергетическом взаимодействии полизобутилена с указанными растворителями. Растворение происходит только за счет больших изменений энтропии: величины $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$, вследствие чего $\Delta G < 0$.

Большие значения энтропии смешения, как известно, характерны для растворения полимеров с гибкими цепями, принимающими в присутствии молекул растворителя большее число конформаций. Из приведенных

данных следует, что по величинам энтропии смешения растворители могут быть расположены в ряд:



Это означает, что наибольшее число конформаций наблюдается в толуольных растворах и наименьшее — в циклогексановых. Следует предположить, что меньшее сродство бензола к полиизобутилену и очень плохое сродство бутилпропионата связаны с тем, что величины $T\Delta S$ в этих растворителях либо близки величинам ΔH , либо меньше их. Поэтому Δf либо очень мало, либо положительно ($\Delta G > 0$).

Выводы

1. Определены давления пара над концентрированными растворами полиизобутилена в пяти растворителях и рассчитаны значения $\Delta\mu_1$ во всей области концентраций.

2. Произведен расчет всех термодинамических функций и показано, что для растворов полимеров можно получить кривые ΔG , $T\Delta S$ и ΔH как функцию состава. Эти кривые имеют вид, аналогичный кривым для смесей жидкостей. Кривые $\Delta G = f(\varphi_2)$ лежат в отрицательной области, кривые $\Delta H = f(\varphi_2)$ и $T\Delta S = f(\varphi_2)$ — в положительной.

3. Показано, что в разных растворителях при одинаковых объемных долях наблюдается разная величина энтропии смешения, т. е. разное число конформаций цепей полиизобутилена.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, R. I. Freeman, A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46, 677, 1950.
2. C. E. H. Bawn, M. A. Walid, J. Polymer Sci., 12, 109, 1954.
3. A. A. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 4, 87, 1962.
4. A. A. Тагер, В. А. Кагриц, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
5. Д. Джи, Сб.: Химия больших молекул, т. I, Изд. ин. лит., 1948, стр. 155.

CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS. II. THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF POLYISOBUTYLENE IN DIFFERENT SOLVENTS

A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina, V. E. Dreval, O. V. Nечаева

Summary

Vapor pressures over concentrated polyisobutylene solutions in five different solvents have been measured and the values of ΔH over the entire concentration range were determined. A calculation was made of all thermodynamic functions and it has been shown that for polymer solutions one can obtain curves for ΔG , $T\Delta S$ and ΔH as functions of the composition. The curves have a shape similar to that for mixtures of liquids. The curves $\Delta f = f(\varphi_2)$ lie in the negative region whereas the curves $\Delta H = f(\varphi_2)$ and $T\Delta S = f(\varphi_2)$ are in the positive region. It has been shown that for equal volume fractions in different solvents the entropies of mixing differ, i. e. the polyisobutylene chains have varying numbers of conformations.