Том (А)IX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 8
1967

ОБЗОРЫ

УДК 678.01:53

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ К РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Д. Паттерсон, А. А. Тагер

Среди специалистов, работающих в области полимерной химии, существует представление, что теория растворов полимеров полностью разработана и дальнейший прогресс касается только мелких деталей. Однако в настоящее время имеется много вновь открытых явлений, находящихся в противоречии с существующей теорией, например: а) изменение параметра взаимодействия в уравнении Флори — Хаггинса χ_1 с концентрацией, которое тем больше, чем больше разность полярностей полимера и растворителя [1] (рис. 1); б) отрицательные энтропии разбавления и отрицательные теплоты разбавления и смешения, наблюдающиеся не только при растворении полярных полимеров, но и при растворении неполярных полимеров в неполярных жидкостях [2—3]; очень большие отрицательные теплоты и энтропии разбавления наблюдаются в системах, включающих стеклообразные полимеры (4); в) фазовое расслоение даже в неполярных системах полимер — растворитель не только при понижении, но и при повышении температуры. Другими словами, «качество» растворителя изменяется не монотонно с температурой, как это вытекает из квазикристаллической теории, а проходит через максимум и затем ухудшается.

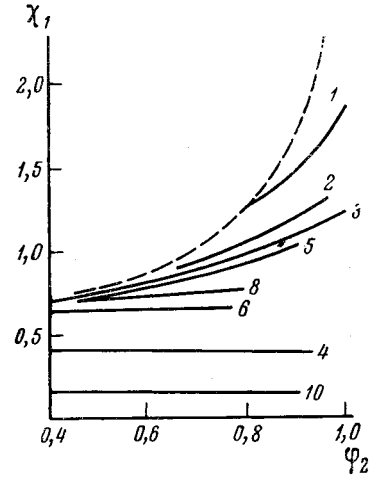

Рис. 1. Зависимость параметра взаимодействия χ_1 от концентрации для систем:

натуральный каучук — ацетон (1), метилэтилкетон (2), этилацетат (3), бензол (4), полистирол — ацетон (5), *н*-пропилацетат (6), полиизобутилен — бензол (8) и полибутадиен — хлороформ (10). Пунктирная линия относится к насыщенному раствору ($\Delta\mu_1 = 0$)

Типичная диаграмма смешения для системы полимер — растворитель, представленная на рис. 2, показывает, что фазовое расслоение наблюдается выше нижней критической температуры смешения (LCST) *, так же как и ниже хорошо известной верхней критической температуры смешения (UCST) **. Для полимеров с бесконечно большим молекулярным весом последняя температура называется Θ-температурой или температурой Флори. Обе кривые растворимости резко несимметрич-

* Lower critical solution temperature.
** Upper critical solution temperature.

ны, т. е. критические концентрации φ_2 малы. С увеличением молекулярного веса растворяемого полимера верхняя критическая температура повышается, а нижняя понижается, следовательно, область полной смешиваемости уменьшается.

Новый тип нижней критической температуры смешения обнаружен для многих систем [3, 5], и согласно предсказаниям теории [6] она должна наблюдаться для всех систем полимер — растворитель при температурах ниже критической температуры жидкость — пар растворителя. Однако обычно нижняя критическая температура лежит выше температуры кипения растворителя, поэтому она не привлекала внимания. Тем не менее LCST имеет не только чисто академический интерес, но является важной характеристикой полимерного раствора, так как при температурах много ниже LCST «качество» растворителя действительно может стать хуже с повышением температуры, в противоположность обычным представлениям [7].

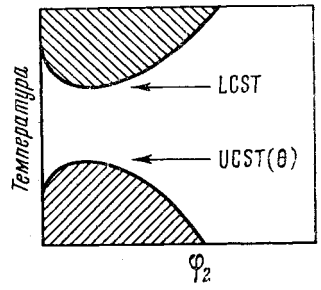

Рис. 2. Общий вид диаграммы смешения полимер — растворитель

Необходимым условием существования LCST являются отрицательные значения теплоты (ΔH) и энтропии (ΔS) разбавления, что фактически наблюдается или вблизи LCST, или даже при температурах значительно более низких. Например, полиизобутилен растворяется в низших алканах уже при комнатной температуре с выделением тепла [2], а LCST этих систем лежит в области от 75—215° [5а] (от пентана до октана).

Все эти факты не могут быть объяснены теорией Флори — Хаггинса. Эта теория, как многие другие теории растворов, основана на квазикристаллической модели раствора, которая имеет много недостатков. Один из них, отмеченный Флори и его сотрудниками [8], состоит в искусственном подавлении наиболее важного свойства жидкости — нерегулярности во взаимном расположении молекул.

Другой неточностью теории является применение уравнения для энтропии смешения, выведенного для атермических систем, к неатермическим. Наличие теплового эффекта при смешении должно приводить к преимущественным расположениям молекул в растворе, т. е. к значениям ΔS, отличным от тех, которые соответствуют полному молекулярному беспорядку. Улучшение дается «квазихимической» теорией.

Однако наиболее серьезным недостатком решеточной теории растворов является пренебрежение эффектом изменения объема при растворении. Постоянство объема при смешении компонентов является прямым следствием этой теории, ибо одним из ее существенных допущений является отсутствие изменений движения молекул компонентов относительно положения равновесия в каждой ячейке решетки при смешении. Это приводит к тому, что энтропия может возрастать только за счет обмена местами разнородных молекул, т. е. имеет комбинаториальный или геометрический характер. В действительности же при растворении полимеров происходит сжатие, т. е. объем раствора меньше суммы объемов компонентов [9].

Единственной теорией, учитывающей изменение объема при растворении, является теория Пригожина и его сотр. [10]. Одна из главных идей этой теории — идея о различии в свободных объемах полимера и растворителя — очень близка к идее, развиваемой в работах школы Каргина о различии плотности упаковки молекул полимеров и их гидрированных мономеров [11а].

Действительно, наиболее существенное отличие аморфных линейных полимеров от низкомолекулярной жидкости состоит в том, что звенья связаны ковалентными связями, длина которых меньше длины межмоле-

кулярных связей в жидкости. Поэтому полимеризация всегда сопровождается сжатием [11в], т. е. свободный объем полимера всегда меньше по сравнению с его низкомолекулярным аналогом.

При смешении изменения свободного объема полимера и растворителя имеют противоположные знаки, а именно, свободный объем растворителя как бы уменьшается, а свободный объем полимера возрастает. Однако эти эффекты не компенсируют друг друга, и обычно наблюдается уменьшение общего объема ($\Delta V^м = 0$).

Различия в свободных объемах полимера и растворителя являются причиной различия в их термических коэффициентах, которые у полимера значительно меньше, чем у растворителя. Поэтому при обычных и, в особенности, при повышенных температурах мономерная жидкость должна расширяться значительно больше, чем полимерная. Однако, будучи в растворе и находясь как бы в уплотненном состоянии, растворитель подобен сконденсированному сжатому газу. Теплота, затраченная на это «сжатие», должна быть равна «теплоте испарения» и иметь противоположный знак.

Этот отрицательный вклад, являющийся результатом как бы взаимодействия молекул растворителя друг с другом, добавляется к положительной энтальпии смешения, являющейся результатом дисперсионного взаимодействия между неполярными полимером и растворителем. В результате общая теплота смешения в таких системах может стать отрицательной ($\Delta H^м < 0$), что наблюдается, например, при смешении полиизобутилена с низшими нормальными алканами [2а] или полидиметилсилоксана с аналогичными по строению олигомерами [2б].

Кроме того, отрицательное значение $\Delta V^м$ может привести к отрицательному вкладу в $\Delta S^м$, т. е. к созданию необходимого условия для LCST. Именно отрицательный вклад в $\Delta S^м$ является причиной фазового расслоения раствора при LCST, в отличие от UCST, вызванной положительным значением $\Delta H^м$.

Нижняя критическая температура смешения, наблюдающаяся для полярных систем полимер — растворитель, имеет совершенно иную природу: в этом случае сильные дипольные взаимодействия или образование водородных связей сопровождаются отрицательными значениями $\Delta H^м$ и $\Delta S^м$, необходимыми для наличия LCST.

Эти качественные представления подтверждаются в теории Пригожина соответствующими количественными расчетами. В первом варианте теории Пригожин и его сотрудники использовали решеточную или ячеистую модель раствора, однако, в отличие от других теорий, жесткая решетка, не способная к изменению объема, заменена решеткой из ячеек, объем которых может меняться под влиянием давления, температуры и состава раствора.

В более поздней теории усредненного потенциала Пригожин не делает никаких предположений о решетке в растворах, и в ней показана возможность применения принципа соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами; при этом делаются определенные допущения о строении таких жидкостей.

Чистые жидкости с цепными молекулами [13]. Цепная молекула рассматривается как последовательность квазисферических жестких сегментов (hard sphere), которые могут отличаться друг от друга химическим составом или геометрической структурой*. Для такой жидкости характерны два вида сил взаимодействия, резко отличающиеся своими энергиями и расстояниями,— это валентные и межмолекулярные силы. Свойства жидкостей, зависящие только от валентных сил, т. е. определяющиеся внутренними степенями свободы, называются «внутренними» свойствами, свойства жидкости, зависящие от межмолекулярных сил, т. е. определяющиеся внешними степенями свободы,— «внешними» свойствами. В цеп-

* В последующем изложении мы полагаем все сегменты идентичными.

ной молекуле внутренними степенями свободы являются ядерные и электронные движения, а также валентные и деформационные колебания химических связей. Под внешними степенями свободы понимают поступательное и вращательное движение молекулы как целого, а также внутреннее вращение. Заторможенное внутреннее вращение, согласно Хиджмансу [12], следует рассматривать как наложение крутильных колебаний на последовательность переходов между различными состояниями вращательных изомеров. Первое движение относится к внутреннему, второе — к внешнему движению. На внутреннее вращение в цепной молекуле оказывает влияние плотность упаковки молекул, а следовательно, объем жидкости. Внутренние свойства жидкостей зависят только от температуры, внешние — от температуры и объема.

В теории Пригожина учитываются только внешние свойства, и поэтому жидкость с цепными молекулами рассматривается как ансамбль квазисвободных сегментов, взаимодействующих друг с другом только при помощи ван-дер-ваальсовых сил. Однако между таким ансамблем и ансамблем свободных сферических молекул имеется отличие. Существование химических связей между сегментами влияет на их поведение следующим образом.

1. Поверхность вокруг сегмента только частично свободна для межмолекулярных взаимодействий, остальная часть блокирована соседними сегментами той же самой молекулы.

Допустим, что цепь, состоящую из n атомов, мы рассматриваем как последовательность r квазисферических сегментов. Число внешних контактов q этих r сегментов будет значительно меньше числа внешних контактов независимых r сферических молекул. В решеточной теории связь между этими величинами дается соотношением:

$$qz = r(z-2)+2, \tag{1}$$

где z — координационное число решетки.

Можно ожидать, что q и r — величины одного порядка.

2. Каждый сегмент такой цепи имеет меньше чем три степени свободы, которые имела бы независимая сферическая молекула. Если число внешних степеней свободы цепной молекулы равно $3c$, то c — это число эквивалентных сферических молекул.

Предполагается, что все внешние контакты между сегментами характеризуются одним и тем же видом потенциала

$$\varphi(r) = \varepsilon^*\varphi^*(r/\sigma^*), \tag{2}$$

где ε^* — энергия контакта при 0° К; σ^* — расстояние, на котором этот контакт осуществляется (диаметр сферы действия); φ — некоторая функция, которая обычно принимается зависящей от расстояния r в шестой и двенадцатой степени.

Таким образом, жидкость с цепными молекулами может быть охарактеризована двумя параметрами ε^* и σ^* каждого сегмента и тремя параметрами, относящимися ко всей молекуле, q, r и c, которые имеют смысл эффективного числа сегментов.

Если предположить, что в молекуле, состоящей из r сегментов и обладающей, следовательно, $3r$ степенями свободы, имеется свободное вращение вокруг валентных связей, то число валентных колебаний равно $r-1$, а число деформационных колебаний — $r-2$. Всего число внутренних степеней свободы в такой молекуле равно $2r-3$. Следовательно, число внешних степеней свободы молекулы составляет $3r-2r+3=r+3$. Тогда

$$3c = r+3. \tag{3}$$

Для любой мономерной жидкости ($r=1$), у которой отсутствуют внутренние степени свободы, очевидно, $3r=3c$. Следовательно, $r=1$, $c=1$

и $c/r = 1$. Для гомологического ряда, например ряда нормальных алканов, при переходе от метана к полиэтилену, т. е. от $r = 1$ к $r \to \infty$, величина c/r уменьшается и в пределе (согласно уравнению)

$$\lim_{r \to \infty}(c/r) \to {}^1/_3. \tag{4}$$

Это значение справедливо в случае предельно гибких молекул. Если цепная молекула (молекула полимера) предельно жестка, то, очевидно, число внешних степеней свободы $3c = 5$ и величина $c/r = 0$. Таким образом, величина c/r зависит от гибкости цепной молекулы и изменяется от 0 до $^1/_3$. Отношение $c/r = c/q$ называется структурным фактором и играет важную роль для полимеров и их растворов.

Когезионная энергия мономерной жидкости, приходящаяся на молекулу, пропорциональна величине $z\varepsilon^*$, а полимерной жидкости — $qz\varepsilon^*$. Здесь z — координационное число жидкости и qz^* — энергия внешних контактов r сегментов.

Если имеется N цепных молекул, то когезионная энергия жидкости пропорциональна $Nqz\varepsilon^*$, ее объем — $r\sigma^*$ и ее энтропия — Nck, где k — постоянная Больцмана. Величины

$$u_0 = q\varepsilon^* N, \quad v_0 = r\sigma^* N \text{ и } s_0 = ckN \tag{5}$$

называются молекулярными единицами. Они играют важную роль в процессе приведения термодинамических величин.

Применение закона соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами. Принцип (или закон) соответственных состояний, впервые сформулированный для реальных газов, гласит, что при соответственных температурах и соответственных давлениях соответственные объемы веществ должны быть одинаковыми.

Соответственным состоянием двух веществ называется такое состояние, при котором они имеют одинаковые приведенные давления, температуру и объем. (Приведенными величинами называются безразмерные величины, которые обычно получаются делением температуры, объема и давления газа на соответствующие критические параметры).

Питцер [13], а позднее Гугенгейм [14] показали, что закон соответственных состояний может быть с успехом применен к жидкостям со сферическими молекулами, для которых можно найти универсальное уравнение состояния $P^*(V^*, T^*)$, если давление, объем и температуру выразить в приведенном виде (обозначено звездочкой).

Впервые возможность применения закона соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами была показана Пригожиным и сотрудниками [10], и этот принцип был подтвержден для большого числа жидкостей [15]. В дальнейшем речь будет идти о внешних, или конфигурационных, термодинамических свойствах, т. е. о свойствах, зависящих только от межмолекулярного взаимодействия [4]. Так, конфигурационная (межмолекулярная) энергия — это энергия жидкости минус энергия этого же вещества в состоянии идеального газа при той же температуре. $U_{\text{конф}}$ — величина отрицательная, равная отрицательной энергии испарения (отрицательной теплоте испарения $\lambda - RT$).

Также мы не будем принимать в рассмотрение комбинаториальную энтропию смешения, обязанную обмену местами гибких цепных молекул в решетке. Будет рассмотрена только некомбинаториальная энтропия смешения, обязанная взаимодействию между сегментами и их соседями.

Конфигурационная энергия, объем, конфигурационная энтропия и т. д. полимерной жидкости являются функциями температуры и числа атомов в самой цепи [$V(T, n)$; $U(T, n)$; $S(T, n)$ и т. д.]. Приведенная величина V^*, U^* или S^* и т. д. не должна зависеть от природы вещества и должна быть функцией только температуры. Для этого понижающий параметр v_0, u_0, s_0 и т. д. должен быть функцией только природы вещества, т. е. для гомологического ряда веществ должен зависеть только от n.

Приведение термодинамических величин может быть сделано по-разному. Так например, одна из процедур приведения состоит в нанесении на график в логарифмическом масштабе экспериментальных данных по температурной зависимости объема для разных жидкостей с последующим смещением полученных кривых в направлениях x и y до наложения их на кривую $V(T)$ для одной из жидкостей, выбранной в качестве эталонной. Величина сдвига дает отношение параметров приведения $v_0 / v_{0\,эт}$ и $T_0 / T_{0\,эт}$. Для всех $н$-алканов Хиджманс получил единую кривую $V^*(T^*)$. Симха и Хавлик [15] показали, что на единую кривую ложатся все экспериментальные данные по температурной зависимости объемов для гомологических рядов: алканов — от метана до полиэтилена, полистирола — от димера до бесконечно большого молекулярного веса, полиэтиленоксидов, полидиметилсилоксанов, фторированных алканов разной степени полимеризации.

В теории Пригожина параметры приведения даются уравнением (5). Приведенные величины могут быть выражены следующими уравнениями. Приведенный объем

$$V^*(T^*) = V(V, n) / v_0(n) = V / Nr\sigma^{*3}. \qquad (6а)$$

Приведенная конфигурационная энергия

$$U^*(T^*) = U(T, n)/u_0(n) = U/Nq\varepsilon^*. \qquad (6б)$$

Приведенная конфигурационная энтропия

$$S^*(T^*) = S(T, n)/s_0(n) = S/Nck. \qquad (6в)$$

Приведенная конфигурационная теплоемкость

$$C_p^*(T^*) = C_p(T, n)/Ns_0. \qquad (7)$$

Приведенная свободная энергия Гиббса

$$G^*(T) = G(T, n)/Nq\varepsilon^*. \qquad (8)$$

Приведенная температура

$$T^* = T/T_0 = (\partial U^*/\partial S^*)_{V^*} = T/(u_0/s_0). \qquad (9)$$

Приведенная температура, по существу, является отношением кинетической энергии вещества, зависящей от числа степеней свободы, к его энергии когезии, т. е. она зависит от структурного фактора:

$$T^* = 3ckT/qz\varepsilon^* = c3kT/qz\varepsilon^*. \qquad (9а)$$

При увеличении n и стремлении к бесконечности ($n \to \infty$) понижающий параметр $T_0(n)$ увеличивается асимптотически. Расчет показывает, что T_0 для высокополимеров примерно в 1,5—2 раза больше T_0 для мономерного растворителя. Таким образом, температура влияет на конфигурационные свойства высокомолекулярной жидкости в 1,5—2 раза меньше, чем на свойства растворителя, что говорит о более высокой плотности упаковки первых по сравнению с низкомолекулярной жидкостью.

Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами. Теория Пригожина предсказывает, что мольные конфигурационные термодинамические величины для смесей жидкостей с цепными молекулами также подчиняются закону соответственных состояний.

Наиболее простой является молекулярная смесь, образованная компонентами, молекулы которых являются членами одного гомологического ряда, т. е. отличаются только своими размерами, при этом величины ε^* и σ^* у них одинаковы. Это случай смешения аморфного жидкого полимера с его низкомолекулярным аналогом или его гидрированным мономером. Для таких систем понижающие параметры являются аддитивными величинами соответствующих понижающих параметров чистых компо-

пентов, т. е.

$$\langle v_0 \rangle = x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2},$$
$$\langle u_0 \rangle = x_1 u_{0,1} + x_2 u_{0,2} \text{ и т. д.,} \tag{10}$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов.

Подобно этому

$$\langle q \rangle = x_1 q_1 + x_2 q_2, \quad \langle c \rangle = x_1 c_1 + x_2 c_2. \tag{11}$$

Отсюда, согласно уравнению (9а), приведенная температура смеси

$$\langle T^* \rangle = \frac{T}{\langle T_0 \rangle} = \left\langle \frac{c}{q} \right\rangle \frac{RT}{\varepsilon^*} = \frac{(x_1 c_1 + x_2 c_2) RT}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)\varepsilon^*} =$$
$$= \frac{x_1 c_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{RT}{\varepsilon^*} + \frac{x_2 c_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{RT}{\varepsilon^*}. \tag{12}$$

Если умножить и поделить каждое слагаемое соответственно на q_1 и q_2, то получим

$$\langle T^* \rangle = X_1 T_1^* + X_2 T_2^*, \tag{13}$$

где

$$X_1 = x_1 q_1 / (x_1 q_1 + x_2 q_2) \tag{14}$$

представляет собой «долю поверхности» компонента, т. е. отношение числа внешних контактов молекул этого компонента 1 к числу всех внешних контактов в растворе. Эта доля должна быть очень близка к доле всех сегментов типа 1. Другими словами, можно ожидать, что при $q \cong r$ $X \cong \varphi_1$. Следовательно, приведенная температура смеси

$$\langle T^* \rangle \cong \varphi_1 T_1^* + \varphi_2 T_2^*, \tag{15}$$

где T_1^* и T_2^* — приведенные температуры чистых компонентов и φ_1 и φ_2 — их объемные доли в растворе.

Исходя из вышеизложенного, можно рассчитать величины объема конфигурационных энергий, энтропии смешения, а также соответствующие избыточные термодинамические функции. Так, объем смешения $\Delta V^{м} = V_{\text{раствора}} - x_1 V_1 - x_2 V_2$.

Подставляя приведенные величины, получаем:

$$\Delta V^{м} = \langle v_0 \rangle [V^*(\langle T^* \rangle) - \{x_1 v_{0,1} V^*(T_1^*) + x_2 v_{0,2} V^*(T_2^*)\}].$$

Полагая отношения

$$\frac{x_1 v_{0,1}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_1 v_{0,1}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}} \text{ и } \frac{x_2 v_{0,2}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_2 v_{0,2}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}},$$

равными объемным долям φ_1 и φ_2, получим:

$$\Delta V^{м} = \langle v_0 \rangle [T^*(\langle T^* \rangle) - \{\varphi_1 V^*(T_1^*) + \varphi_2 V^*(T_2^*)\}]. \tag{16}$$

На рис. 3 даны кривые зависимости приведенного объема от температуры для гомологического ряда веществ и показаны приведенные объемы при T_1^* и T_2^* для низкомолекулярного гомолога (растворителя) и высокомолекулярного гомолога (полимера). Точка B обозначает приведенный объем смеси, точка A — аддитивную сумму приведенных объемов компонентов. Из рис. 3 видно, что разность $\Delta V^{м}$ должна быть отрицательной, в согласии с соображениями, изложенными выше, и с экспериментом.

Подобно этому можно рассчитать конфигурационную энергию смешения, которую для этих систем можно считать равной теплоте или энтальпии смешения.

$$\Delta U^{м} = \Delta H^{м} = U_{\text{раствора}} - x_1 U_1 - x_2 U_2 =$$
$$= \langle u_0 \rangle [U^*(\langle T^* \rangle) - \varphi_1 U^*(T_1^*) - \varphi_2 U^*(T_2^*)]. \tag{17}$$

Различные модели жидкого состояния и опытные данные для *н*-алканов [16] показывают, что кривая для $U^*(T^*)$ также вогнута вверх, по крайней мере при более высоких температурах, и, следовательно, $\Delta U^м$ также отрицательно.

Таким образом, теория Пригожина предсказывает, что при растворении полимеров, даже если отсутствуют различия в химическом строении компонентов (полимер — гидрированный мономер), значения $\Delta V^м$ и $\Delta H^м$ отличны от нуля. Это обусловлено только различием в длинах цепей и в термических коэффициентах расширения компонентов. Вклад в термодинамические функции смешения, обязанный только различию в разме-

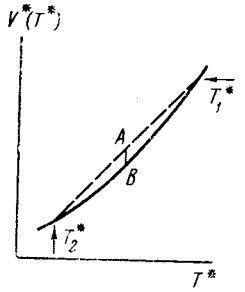

Рис. 3. Зависимость приведенного объема от приведенной температуры для полимеров выше T_g

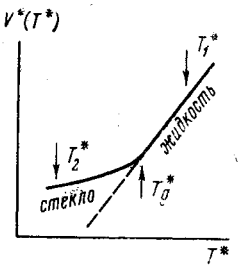

Рис. 4. Зависимость приведенного объема от приведенной температуры для полимеров выше и ниже T_g

рах молекул смешиваемых компонентов, в теории Пригожина называется структурным эффектом; последний зависит от структурного фактора c/q.

Отрицательные значения $\Delta V^м$ являются главной причиной отрицательного вклада в энтропию смешения $\Delta S^м$.

Как теоретически, так и экспериментально было показано, что этот отрицательный вклад в энтропию смешения более существен, чем отрицательный вклад в энтальпию смешения. Действительно, согласно модели плавного потенциала (smoothed potential) эти величины связаны соотношением $T\Delta S^м = \Delta H^м$. Таким образом, избыток свободной энергии Гиббса положителен, $G^E > 0$. Следовательно, именно эффект изменения объема при смешении является причиной фазового расслоения при высоких температурах (LCST).

Для растворов плотно упакованных аморфных жидких полимеров оба эффекта — и $\Delta V^м$, и $\Delta H^м$ — малы. Это связано с тем, что увеличение свободного объема полимера и уменьшение свободного объема растворителя близки, поэтому кривизна кривых $V^*(T^*)$ и $U^*(T^*)$ очень невелика.

Термодинамика растворения стеклообразных полимеров. Симха и сотрудники [17] показали, что температурная зависимость объемов полимерных стекол подчиняется закону соответственных состояний даже при температурах значительно ниже температуры стеклования (T_g) полимера. При этом были использованы те же понижающие параметры, что и для жидких полимеров. Совершенно очевидно, что кривая $V^*(T^*)$ для стеклообразного состояния лежит выше равновесной кривой, являющейся продолжением кривой $V^*(T^*)$ для жидкого состояния (рис. 4).

Следует заметить также, что температура стеклования для различных полимеров только приблизительно соответствует единой приведенной температуре стеклования. Однако в качестве первого приближения мы предположим, что они совпадают и применим принцип соответственного состояния к системам, содержащим полимерные стекла и растворители. Эти системы были изучены одним из нас ранее [4], и они обладают замечательными особенностями.

Например, теплота разбавления $\Delta\bar{H}_1$ при достаточно больших объемных долях полимера, т. е. когда раствор находится в стеклообразном состоянии, постоянна, отрицательна (экзотермическое смешение) и очень велика (порядка — 10 *кал/г*). Когда достигается некоторая критическая концентрация, при которой раствор переходит из стеклообразного состояния в жидкое, теплота разбавления резко уменьшается до значений, типичных для жидких растворов, т. е. становится в 10—10^2 раз меньше.

Такие огромные разницы в этих величинах на первый взгляд могут показаться удивительными, так как удельный объем растворителя не очень сильно отличается от удельных объемов стеклообразных и жидких полимеров. Однако здесь основную роль играет рыхлая упаковка полимерных стекол [2, 11], которая является причиной, бо̀льшей, чем для растворов эластических полимеров, кривизны зависимостей $V^*(T^*)$ (рис. 4) и $U^*(T^*)$ (рис. 5) во всей области приведенных температур.

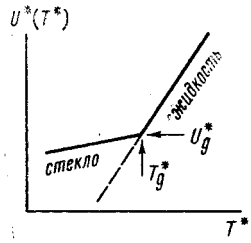

Рис. 5. Зависимость приведенной энергии полимеров от приведенной температуры

Из вышеизложенного очевидно, что следует ожидать больших отрицательных значений $\Delta V^м$ и $\Delta H^м$. Действительно, для растворов, находящихся в стеклообразном состоянии, экспериментально были обнаружены большие сжатия и очень большие отрицательные значения энтропии разбавления $\Delta\bar{S}_1$ [2, 9]. Поэтому можно ожидать фазового расслоения при повышенных температурах, так же как это имеет место в растворах жидких полимеров, для которых отрицательные значения $\Delta\bar{S}_1$ значительно меньше по величине.

Однако фактически при обычных температурах величина $\Delta\bar{G}_1$ не сильно отличается от значений, характерных для жидких полимерных растворов. Это означает, что, в отличие от жидких полимерных растворов, для стеклообразных растворов отрицательный вклад в энтропию разбавления $\Delta\bar{S}_1$, обязанный сжатию $\Delta V^м$, должен точно компенсироваться величиной $\Delta\bar{H}_1$.

Качественное рассмотрение различия в поведении стеклообразных и эластических полимеров можно подтвердить следующими расчетами.

Расчет $\Delta H^м$. Для наших полуколичественных расчетов предположим наличие единой приведенной кривой $V^*(T^*)$ и $U^*(T^*)$ для всего полимергомологического ряда и всего диапазона температур, т. е. будем считать, что закон соответственных состояний соблюдается. Также мы пренебрегаем кривизной $U^*(T^*)$ как выше, так и ниже T_g, т. е. принимаем величины C_p^* выше и ниже температуры стеклования постоянными, равными соответственно C_{pl}^* и C_{pg}^*.

Из рис. 5 видно, что для любой приведенной температуры $T^* > T_g^*$

$$U^* = U_g^* + C_{pl}^*(T^* - T_g^*). \tag{18}$$

Для любой приведенной температуры $T^* < T_g^*$

$$U^* = U_g^* + C_{pg}(T^* - T_g^*). \tag{19}$$

При стекловании приведенная температура раствора равна приведенной температуре стеклования, т. е.

$$\langle T^* \rangle = T_g^*.$$

Тогда, используя уравнение (13), можно рассчитать концентрацию, при которой раствор переходит из стеклообразного состояния в жидкое:

$$\varphi_{2g} = \frac{T_1^* - T_g^*}{T_1^* - T_2^*}; \quad \varphi_{1g} = \frac{T_g^* - T_2^*}{T_1^* - T_2^*}. \tag{20}$$

Рассмотрим процесс смешения N_2 молекул рыхло упакованного стеклообразного полимера с N_1 молекулами низкомолекулярной жидкости для двух случаев: когда $\varphi_2 < \varphi_{2g}$ и когда $\varphi_2 > \varphi_{2g}$.

Случай I. $\varphi_2 < \varphi_{2g}$ (раствор жидкий). Предположим, что $\Delta H^{м} = \Delta U^{м}$ и воспользуемся для расчета уравнением (17), подставив в него значения $U_1^*(T_1^*)$ и $U^*(\langle T^* \rangle)$ из уравнения (18), а значения $U_2^*(T_2^*)$ — из уравнения (19). Приведенную температуру раствора рассчитываем по уравнению (15). Тогда получаем:

$$\Delta H^{м} = N \langle q \rangle \varepsilon^* [U_g^* + C_{pl}^*(T_1^*\varphi_1 + T_2^*\varphi_2 - T_g^*)] - \\ - \varphi_1 [U_g^* + C_{pl}^*(T_1^* - T_g^*)] - \varphi_2 [U_g^* + C_{pg}^*(T_2^* - T_g^*)]. \quad (21)$$

Выразив параметр q по уравнению (11) через q_1 и q_2, после соответствующих преобразований получаем:

$$\Delta H^{м} = -N_2 \varepsilon^* q_2 \Delta C_p^* (T_g^* - T_2^*), \quad (22)$$

где $\Delta C_p^* = C_{pl}^* - C_{pg}^*$.

Отсюда

$$\Delta \overline{H}_1 = \partial \Delta H^{м} / \partial N_1 = 0 \quad (23)$$

и

$$\Delta \overline{H}_2 = \partial \Delta H^{м} / \partial N_2 = -N_A q_2 \varepsilon^* \Delta C_p^* (T_g^* - T_2^*), \quad (23а)$$

где N_A — число Авогадро.

Можно избежать приведенных величин и записать уравнение (23а) в форме

$$\Delta \overline{H}_2 = -\Delta C_p (T_g - T), \quad (24)$$

где ΔC_p — разность мольных теплоемкостей полимера в жидком и стеклообразном состояниях $C_{pl} - C_{pg}$.

Аналогичное уравнение можно записать для удельных величин (на 1 *г* полимера)

$$\Delta \overline{h}_2 = -\Delta C_p (T_g - T). \quad (24а)$$

Случай II. $\varphi_2 > \varphi_{2g}$ (раствор в стеклообразном состоянии). Для расчета $\Delta H^{м}$ подставляем значения $U_1^*(T_1^*)$ из уравнения (19), а значения $U_2^*(T_2^*)$ и $U^*(\langle T^* \rangle)$ — из уравнения (18). Получаем:

$$\Delta H^{м} = -N_1 q_1 \varepsilon^* \Delta C_p^* (T_1^* - T_g^*), \quad (25)$$

$$\Delta \overline{H}_1 = -N_A q_1 \varepsilon^* \Delta C_p^* (T_1^* - T_g^*), \quad (26)$$

$$\Delta \overline{H}_2 = 0. \quad (26а)$$

Таким образом, теория Пригожина предсказывает очень резкие изменения величин $\Delta \overline{H}_1$ и $\Delta \overline{H}_2$ при переходе раствора из стеклообразного состояния в жидкое. Теоретические кривые изменения этих величин с концентрацией представлены на рис. 6, *а*; они имеют вид, аналогичный экспериментальным кривым (6, *б*).

Если поделить уравнение (26) на уравнение (23а) и использовать уравнение (20), то получим:

$$\frac{\Delta \overline{H}_1 (\text{случай II})}{\Delta \overline{H}_2 (\text{случай I})} = \frac{q_1}{q_2} \frac{\varphi_{2g}}{\varphi_{1g}}, \quad (27)$$

и для удельных величин

$$\frac{\Delta \overline{h}_1 (\text{случай II})}{\Delta \overline{h}_2 (\text{случай I})} = \frac{m_2}{m_1} \frac{\varphi_{2g}}{\varphi_{1g}} \cong \frac{\varphi_{2g}}{\varphi_{1g}}, \quad (28)$$

где m_1 и m_2 — массы сегментов соответственно в молекулах растворителя и полимера. Если оба компонента являются членами одного полимергомологического ряда, то $m_1 = m_2$. Тогда:

$$\Delta \overline{h}_1 \ (\text{случай II}) \ \varphi_{1g} = \Delta \overline{h}_2 \ (\text{случай I}) \ \varphi_{2q}. \quad (29)$$

Это означает, что площади, заштрихованные на рис. 6, *а*, равны.

Используя типичное значение $\Delta C_p \cong 0{,}1$ *кал/г* и $T_g \cong 100°$ для $\Delta \overline{h}_2$ (случай I), получаем значение — 10 *кал/г*, которое очень близко к значе-

ниям Δh_2, полученным для полистирола и полиметилметакрилата [2] в их растворах в гидрированных мономерах.

Расчет $\Delta G^{м}$. Для расчета некомбинаториальной части свободной энергии смешения * можно воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$\frac{G^*}{T^*} \cong \frac{F^*}{T^*} = -\int \frac{U^*}{T^{*2}} dT + k, \tag{30}$$

где k — постоянная интегрирования.

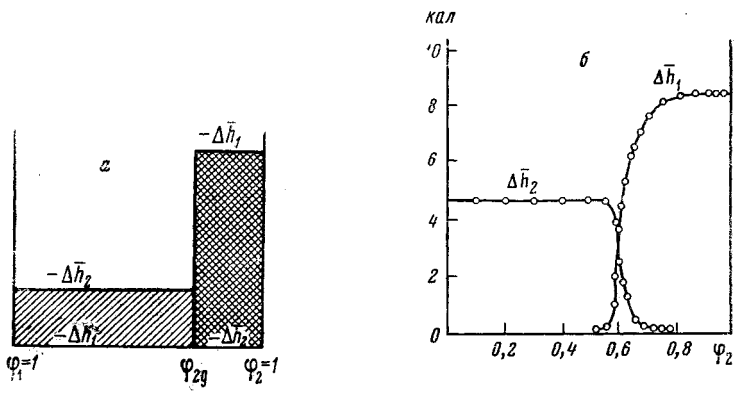

Рис. 6. Зависимость удельной парциальной энтальпии растворения ($\Delta\bar{h}_2$) и разбавления ($\Delta\bar{h}_1$)

а — теоретические кривые; *б* — экспериментальные [4в]

Для любой приведенной температуры $T^* > T_g^*$

$$G^* = U_g^* - C_{pl}^* \cdot T_g^* + k_l T^* - C_{pl}^* T^* \ln T^*. \tag{31}$$

Для любой приведенной температуры $T^* < T_g^*$

$$G^* = U_g^* - C_{pg}^* \cdot T_g^* + k_g T^* - C_{pg} T^* \ln T^*. \tag{32}$$

Свободная энергия смешения

$$\Delta G^{м*} = \langle G^* \rangle \text{ раствора} - \varphi_1 G_1^* - \varphi_2 G_2^*. \tag{33}$$

Подставляя значения $\langle G^* \rangle$, G_1^* и G_2^* из уравнений (31) и (32) и используя те же соотношения, что и при вычислении $\Delta H^{м}$, получаем выражение для $\Delta G^{м}$. При этом предполагаем, что в области стеклования, т. е. при T_g^*, величина G^* изменяется непрерывно. Отсюда получаем отношение для констант интегрирования.

Из анализа уравнения следует, что члены, имеющие тот же порядок, что и в уравнении (26), взаимно сокращаются, а оставшиеся члены более высокого порядка $(T_1^* - T_2^*)^2 / T_2^*$ имеют те же значения, что и для жидкого состояния, т. е. малы. Поэтому ими можно пренебречь. Отсюда следует, что с известной точностью

$$\Delta G_{\text{некомбин}} \cong 0. \tag{34}$$

При условии больших отрицательных значений $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{S}_1$ такой результат возможен только в том случае, если

$$T \Delta\bar{S}_{1\,\text{некомбин}} \cong \Delta\bar{H}_1. \tag{35}$$

В том случае, когда стеклообразные полимеры образуют при смеше-

* Некомбинаториальной конфигурационной свободной энергией смешения называется вклад, обязанный конфигурационной энергии смешения и некомбинаториальной энтропии смешения.

нии растворы, находящиеся в стеклообразном состоянии, большие отрицательные значения $\Delta V^{м}$ являются причиной больших отрицательных вкладов в энтропию смешения. Однако этот эффект компенсируется отрицательными величинами $\Delta H^{м}$ и поэтому не приводит к фазовому расслоению, как это имеет место для растворов жидких полимеров при высоких температурах.

Выводы

1. Рассмотрены основные принципы теории растворов Пригожина и показана принципиальная возможность применения закона соответственных состояний к растворам рыхло упакованных стеклообразных полимеров в их гидрированных мономерах. Рассчитаны теплоты (ΔH) и свободные энергии смешения.

2. Показано, что при высоких концентрациях полимера, когда раствор находится в стеклообразном состоянии, $\Delta\overline{H}_2 = 0$, а $\Delta\overline{H}_1$ — конечная постоянная отрицательная величина. Для жидких растворов $\Delta\overline{H}_1 = 0$, а $\Delta\overline{H}_2$ — конечная постоянная отрицательная величина. Рассчитаны концентрации, при которых значения $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$ меняются. Концентрационные изменения $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$ и рассчитанные абсолютные значения ΔH_2 удовлетворительно совпадают с опытными данными.

3. Показано, что при растворении рыхло упакованных стеклообразных полимеров в гидрированных мономерах или других олигомерах того же химического строения некомбинаториальная часть свободной энергии близка к нулю, что возможно при условии взаимной компенсации отрицательных значений $\Delta\overline{H}_1$ и $T\Delta S_1$.

Исследовательский центр
по высокомолекулярным соединениям,
Страсбург, Франция
Уральский Государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Booth, G. Gee, G. Holden, C. R. Williamson, Polymer, **5**, 343, 1964.
2. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., **57**, 79, 1962; Trans. Faraday Soc., **58**, 2116, 1962.
3. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stubley, R. E. Veadon, Polymer, **3**, 215, 1962.
4а. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963;
б. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., **15**, 69, 1953;
в. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. К. Доронина, Ж. физ. химии, **33**, 335, 1959.
5а. P. Y. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, **1**, 20, 1959;
б. C. D. Myrat, J. S. Rowlinson, Polymer, **6**, 645, 1965;
в. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, **6**, 181, 1965;
г. J. B. Kisinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., **B2**, 879, 1964.
6. D. D. Patterson, International Symposium on Macromolecular chemistry, Prague, 1965.
7. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., **6**, 1901, 1964; А. А. Тагер, В. М. Андреева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
8. P. Y. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3507, 3515, 1964.
9. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, Научные доклады Высшей школы, серия Химия и химич. технология, **1**, 135, 1958.
10а. J. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Disc. Faraday Soc., **15**, 93, 1953;
б. J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions Inter, Publish., N. Y., 1957.
11а. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **14**, 376, 1952; Ж. физ. химии, **32**, 1362, 2694, 1958;
б. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Ж. физ. химии, **27**, 1217, 1958.
12. J. Higmaus, Physica, **27**, 433, 1961.
13. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., **7**, 583, 1939.
14. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys., **13**, 253, 1945.
15. R. Simha, A. J. Havlik, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 197, 1964; V. S. Nanda, R. Simha, J. Chem. Phys., **41**, 3870, 1964.
16. S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, T. Somsynsky, Physica, **30**, 1276, 1964.
17. R. Simha, H. F. Boyer, J. Chem. Phys., **37**, 1003, 1962; V. S. Nanda, R. Simha, T. Somsynsky, J. Polymer Sci., **C12**, 277, 1966.