

УДК 678.746:532.77:536.7

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭНТАЛЬПИИ, СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА С ВЕРХНИМИ И НИЖНИМИ
КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ СМЕШЕНИЯ

*A. A. Tager, A. I. Podlesnyak, M. V. Ciliapotkina,
L. B. Adamova, A. A. Bazarova, L. B. Demidova*

Зависимость теплоты растворения (энтальпии смешения ΔH^m) стеклообразных полимеров, в том числе и полистирола, от температуры [1—3] и концентрации [4—6] исследована. И мы снова возвращаемся к этому вопросу в связи с некоторыми новыми экспериментальными фактами, которые стали известны в последние годы и которые находятся в противоречии с имеющимися данными по температурной зависимости теплот растворения некоторых полимеров.

Такими фактами являются данные по обнаружению в системах полимер — растворитель верхних и нижних критических температур смешения, что предполагает зависимость как знака самой теплоты смешения (ΔH^m), так и ее производной по температуре $\partial \Delta H^m / \partial T$ от природы растворителя. Такая зависимость была недавно нами показана для растворов полизобутилена (ПИБ), т. е. систем, находящихся при температурах намного выше температуры стеклования полиметра ($T \gg T_c$) [7].

В области температур ниже T_c полимера, согласно существующим данным [1—6, 8—10], растворение последнего в любых растворителях сопровождается выделением тепла, и с повышением температуры отрицательное значение ΔH^m всегда уменьшается, т. е. производная $\partial \Delta H^m / \partial T > 0$, в то время как для растворов полизобутилена знак этой производной зависит от природы растворителя. Возникает естественное предположение о различном характере изменения термодинамических функций при растворении полимеров выше и ниже их температуры стеклования, что должно быть изучено на примере одного полимера в растворителях различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была взята фракция атактического полистирола (ПС) со средневязкостным молекулярным весом $6,8 \cdot 10^5$. Растворителями служили бензол, этилбензол, толуол, тетралин, декалин, циклогексан и циклогексан.

Термодинамическое сродство растворителей к ПС оценивали по величинам вторых вириальных коэффициентов, рассчитанных из данных по светорассеянию растворов и величинам $\Delta \mu_1$, рассчитанным по уравнению

$$\Delta \mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (1)$$

Таблица 1

Характеристика сродства применяемых растворителей к ПС

Растворитель	Мол. вес полимера $M \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$, см $^3/g$, 25°	$\Delta\mu_i$, дж/моль при $x_2 = 0,9$ и 26,4°	Растворитель	Мол. вес полимера $M \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$, см $^3/g$, 25°	$\Delta\mu_i$, дж/моль при $x_2 = 0,9$ и 26,4°
Бензол	6,8	+4,9	-3000	Циклогексан	6,8	-	-1900
Толуол	6,8	+5,0	-	Декалин *	5,0	+0,8	-
Этилбензол	6,8	+4,7	-	»	5,0	-0,14	-
Тетралин	6,8	+4,0	-	Циклогексан	6,8	-	-750

* ВКТС для декалина 10,2° [11], $M = 1,97 \cdot 10^5$; для циклогексана 31° [12]; НКТС для циклогексана 180° [12], $M = 1,27 \cdot 10^5$.

на основании данных по определению давления пара растворителя (p_1^0) над растворами ПС * (p_1). Эти данные приведены в табл. 1, из которой следует, что первые пять растворителей при комнатной температуре являются хорошими для ПС, а два последних — плохими. Из таблицы также видно, что система ПС — декалин имеет верхнюю критическую температуру смешения (ВКТС); система ПС — циклогексан — как верхнюю, так и нижнюю критические температуры смешения (НКТС). Для остальных изученных нами систем не обнаружены критические температуры смешения, однако одним из нас было показано, что растворимость ПС в бензole, этилбензоле и толуоле с повышением температуры ухудшается [13].

ПС получали блочной полимеризацией мономера с добавлением 0,1% перекиси бензоила при 70° в течение 24 час.

Фракционирование проводили из 3%-ных растворов ПС в бензole добавлением метанола. Образовавшийся нижний слой разбавляли бензолом, и этот раствор выливали в десятикратный избыток метанола, колбу с которым при этом врашивали

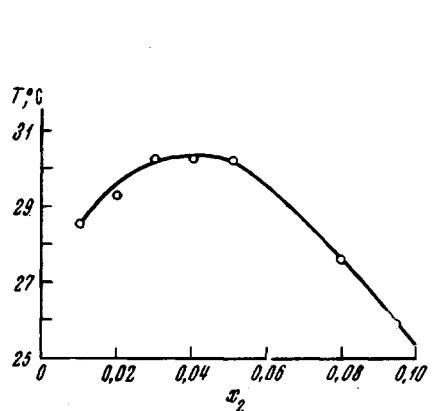


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПС — циклогексан (x_2 — мольная доля полимера)

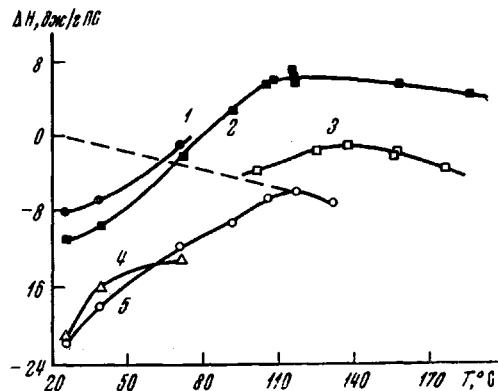


Рис. 2. Температурная зависимость интегральных теплот растворения ПС в циклогексане (1), декалине (2), тетралине (3), толуоле (4) и этилбензоле (5)

со скоростью 78 об/мин. Высаженный в виде тонких нитей ПС промывали несколько раз метиловым спиртом и сушили до постоянного веса при комнатной температуре сначала на воздухе, затем при давлении 0,1 мм.

Все растворители очищали согласно принятым методикам [14]. Перед использованием в калориметрическом опыте растворители дополнительно перегоняли.

Молекулярный вес определяли вискозиметрически при 25° в растворах ПС в бензole, используя уравнение $[n] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$ [15].

Образцы для термохимического исследования готовили в виде тонких пленок путем выливания 10 мл 0,5%-ного раствора ПС в толуоле в стеклянную кювету (площадь 400 см 2) и изотермического испарения растворителя при комнатной температуре. Образовавшуюся пленку толщиной 1—1,5 мк заливали метанолом для облегчения снятия со стеклянной поверхности и сушили в экскаторе при комнатной тем-

* Данные по величинам A_2 были получены В. М. Андреевой, за что выражаем ей глубокую благодарность.

тературе и давлении 10^{-1} л.м. Для удаления следов растворителя пленки прогревали при 95° в течение 5,5 час. В контрольных опытах при длительном (10 час.) прогреве отдельных образцов при температурах выше T_c ПС убеждались в том, что остаточного растворителя пленки не содержали.

Теплоты растворения определяли на микрокалориметре типа Тиана — Кальве [16] с максимальной чувствительностью 1,7 дж/г при 40° . Абсолютная ошибка при измерении теплот смешения порядка 0,5 дж составляла $\pm 0,01$ дж, при измерении тепловых эффектов порядка 2 дж и выше, которые производили с меньшей чувствительностью, $\pm 0,05$ дж.

Результаты опыта

Влияние на теплоту растворения предыстории образца. Известно, что теплота растворения ПС зависит от плотности его молекулярной упаковки [17] и предыстории образца, т. е. от природы растворителя и температурного режима его испарения [18, 19]. Учитывая это, нами были определены интегральные теплоты растворения в одном и том же растворителе —

Таблица 2

Влияние способа получения ПС из раствора на теплоту растворения в толуоле при $23,0^\circ$

Способ получения образца	Интегральная теплота растворения в толуоле при $23,0^\circ$, дж/г $\pm 0,2$	толуоле образцов ПС, приготовленных различными способами: в виде пленок, полученных из растворов в разных растворителях путем изотермического испарения последних, и в виде нитей, полученных выливанием растворов в десятикратный избыток осадителя. При этом особое внимание обращали на полноту удаления растворителей и осадителя из образцов. В табл. 2 приведены результаты калориметрического исследования этих образцов. Из приведенных данных следует, что величины теплот растворения ПС в зависимости от их предыстории могут отличаться на 4—5 дж/г (1 кал/г), причем способ приготовления (испарение растворителя или осаждение нерастворителем) оказывает более существенное влияние по сравнению с природой растворителя.
Пленка, полученная испарением 0,5%-ного раствора в:		
бензole при 20°	-24,7	
толуоле при 20°	-24,9	
четыреххлористом углероде при 20°	-24,8	
бензole при 60°	-24,9	
толуоле при 60°	-24,8	
четыреххлористом углероде при 60°	-24,0	
циклогексане при 60°	-21,5	
Нить, полученная выливанием в десятикратный избыток метилового спирта 2%-ного раствора ПС в:		
бензole при 30°	-28,9	
циклогексане при 30°	-29,0	

авторы обнаружили значительное отличие теплот растворения в толуоле образцов ПС, полученных в виде пленок из растворов ПС в бензоле и циклогексане. Нам представляются результаты работы [18] не совсем правильными и связанными с использованием очень толстых пленок (толщина 200 мк), из которых за то время сушки, которое указывают авторы, нельзя полностью удалить растворитель. Нами были проведены специальные исследования по влиянию толщины пленок ПС на скорость испарения растворителей и установлена необходимость работы с пленками толщиной 1—1,5 мк, которые были использованы в дальнейшей работе.

Влияние природы растворителя на температурную зависимость теплот растворения ПС. Интегральные теплоты были определены при растворении 0,1 г ПС в 5—6 мл растворителя, следовательно концентрация конечного раствора в подавляющем большинстве опытов составляла $\sim 2\%$. Исключение составляли растворы ПС в циклогексане при температуре, близкой к 26° , которые, как это следует из рис. 1, при данном соотношении компонентов близки к фазовому расслоению, причем концентрация более концентрированного раствора равна $\sim 9,5\%$.

На рис. 2 приведена зависимость интегральных теплот растворения ПС от температуры. К сожалению, не для всех систем можно было проводить исследования при температурах выше T_c полимера, так как мы были ограничены температурой кипения растворителей. Однако полученный экспериментальный материал позволяет сделать определенные выводы относительно влияния природы растворителя как на величину и знак энталпии смешения, так и на знак производной $(\partial \Delta H / \partial T)_p$.

В области температур ниже T_c наблюдается закономерность, известная ранее [1–7]: растворение ПС во всех растворителях экзотермическое, и с повышением температуры отрицательные значения ΔH уменьшаются ($(\partial \Delta H / \partial T) > 0$). При этом отрицательные значения ΔH тем меньше, чем хуже в термодинамическом смысле растворитель.

При температурах, близких к T_c полимера и выше, приведенные на рис. 2 результаты коренным образом отличаются от ранее полученных. Так, из работ [1–3, 20] следовало, что, начиная с температуры $\sim 70^\circ$ и выше, энталпия смешения с температурой не меняется. Одни исследователи утверждали, что для системы ПС — этилбензол (гидрированный мономер ПС) она становится равной нулю [2, 3], другие приводили значения 2 кал/г [20]. Имелись указания на то, что выше T_c вообще теплота растворения от температуры не зависит [3, 21, 22]. Все эти результаты, по-видимому, связаны с недостаточной чувствительностью применяемых калориметров, что особенно существенно при более высоких температурах.

В действительности на кривых зависимости $\partial \Delta H / \partial T$ в области T_c по-

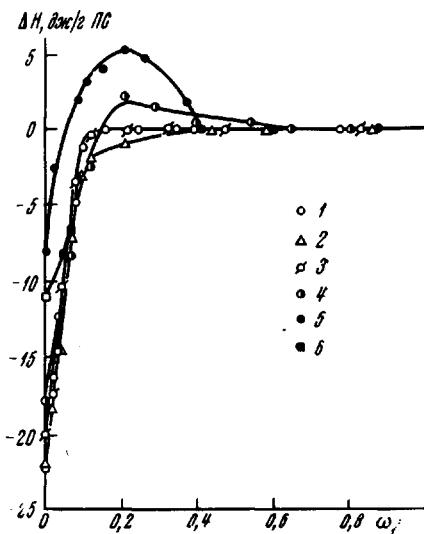


Рис. 3. Зависимость интегральных теплот разбавления от весовой доли растворителя для растворов ПС в этилбензоле (1), толуоле (2), бензole (3), циклогексане (4), циклогексане (5) и декалине (6) при $26,4^\circ$

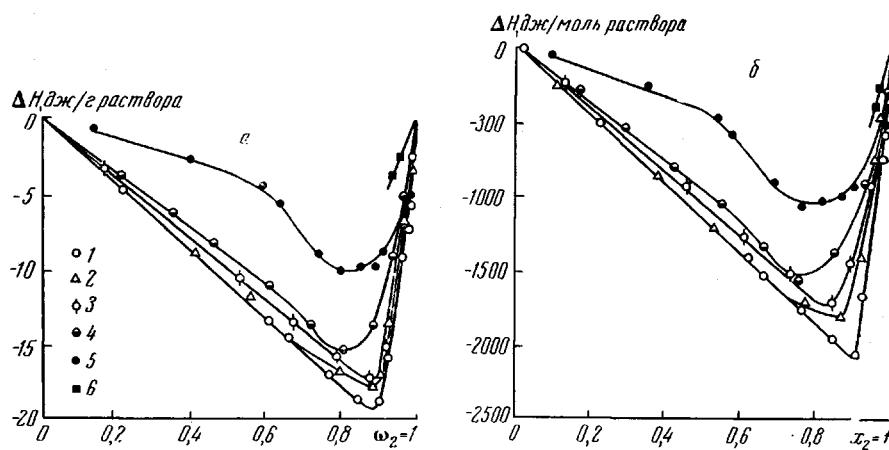


Рис. 4. Зависимость интегральных теплот растворения от весовой (а) и мольной (б) долей растворителя для растворов ПС в этилбензоле (1), толуоле (2), бензole (3), циклогексане (4), циклогексане (5) и декалине (6) при $26,4^\circ$

лимера имеется четкий перегиб, и поведение растворов ниже и выше T_c полимера резко отличается.

При температурах выше T_c полимера ПС ведет себя точно так же, как ПИБ [7], а именно: для систем с ВКТС $H^E > 0$; для систем, в которых растворимость ухудшается с повышением температуры $H^E < 0$ и отрицательные значения ΔH возрастают с повышением температуры.

Влияние природы растворителя на концентрационную зависимость теплот растворения и разбавления. На рис. 3 приведена зависимость интегральных теплот разбавления растворов ПС в различных растворителях от концентрации предварительно приготовленного раствора. Из рис. 3

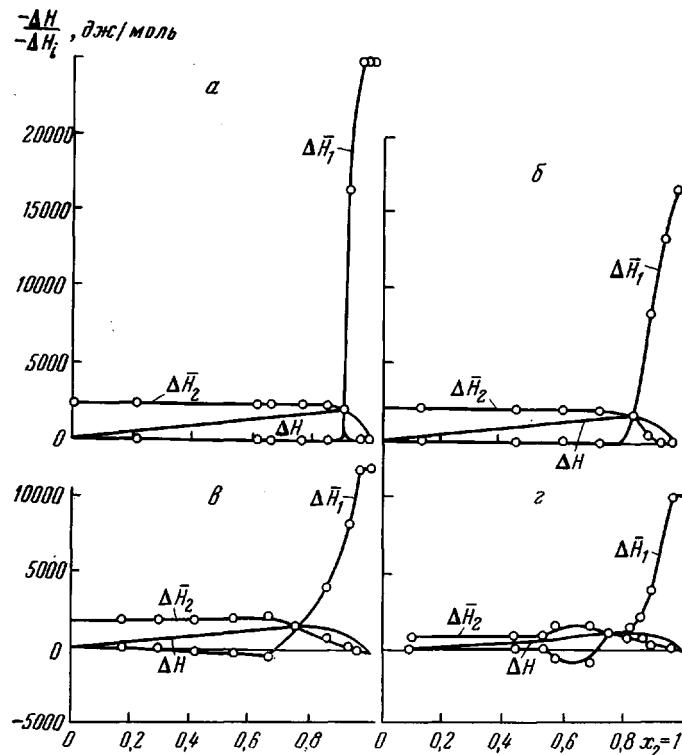


Рис. 5. Зависимость интегральных и парциальных теплот от состава для растворов ПС в этилбензоле (α), бензоле (β), циклогексене (γ) и циклогексане (δ)

следует, что разбавление растворов ПС в бензоле, в этилбензоле и толуоле сопровождается выделением тепла, и, начиная с весовой доли полимера в приготовленном растворе ω_2 , примерно равной 0,2—0,4, теплоты разбавления становятся равными нулю.

Для растворов ПС в циклогексене и особенно в циклогексане в области концентраций от $\omega_1 = 0,05$ до $\omega_1 = 0,5$ интегральная теплота разбавления положительна, т. е. при разбавлении раствора теплота поглощается и, начиная с $\omega_1 = 0,5$ —0,6, интегральная теплота разбавления также становится равной нулю.

Представленные на рис. 4 данные были использованы нами для расчета интегральных теплот растворения ПС во всей области составов. Расчет вели по методу Тагер и Домбек [4]. Необходимые для расчета данные по интегральным теплотам растворения ПС при 26,4° в большом количестве растворителя были взяты из рис. 2.

Концентрационная зависимость интегральных теплот растворения представлена на рис. 4. Поскольку молекулярные веса использованных

растворителей близки, порядок кривых не зависит от того, выражена ли концентрация раствора в весовых или в мольных долях (при расчете на молекулярный вес звена). Кривые зависимости $\Delta H = f(\omega_2)$ имеют обычный вид кривых с максимумом или минимумом, который смешен в сторону больших концентраций полимера в растворе [4—6]. Для всех исследованных систем кривые лежат в отрицательной области, и по мере перехода от хорошего к плохому растворителю теплота растворения становится менее экзотермической.

Более резко влияние природы растворителя сказывается на значениях дифференциальных теплот растворения, рассчитанных методом пересе-

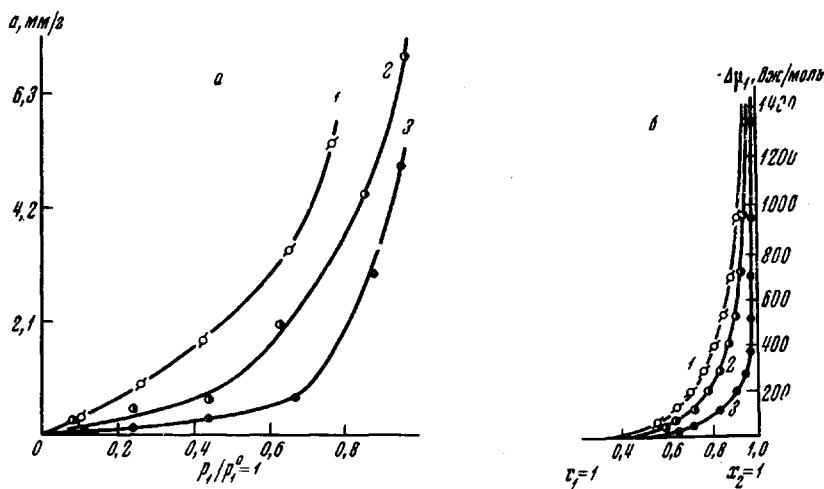


Рис. 6. Изотермы сорбции (а) и концентрационная зависимость величин $\Delta\mu_1$ (б) для растворов ПС в бензоле (1), циклогексене (2) и циклогексане (3) при 26,4°

чения отрезков [23] на основании данных рис. 4. Типичная концентрационная зависимость этих величин представлена на рис. 5. Как было отмечено одним из нас [24], при достаточно больших весовых долях полимера, т. е. когда раствор находится в стеклообразном состоянии, теплота разбавления постоянна, отрицательна (экзотермическое смешение) и очень велика. 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—10² раз меньше. Так выглядят кривые зависимости $\Delta H = f(x_2)$ для всех растворов. При этом по мере ухудшения качества растворителя величина $\Delta\bar{H}_1$ резко уменьшается (например от —25000 дж/моль для этилбензола до —10000 дж/моль для циклогексана). Для растворов ПС в циклогексене и циклогексане в некоторой области концентраций, отвечающей эластическому состоянию раствора, теплоты разбавления положительны ($\Delta\bar{H}_1 > 0$).

Парциальные свободные энергии и энтропии смешения. Парциальные свободные энергии смешения $\Delta G_1 = \Delta\mu_1$ были рассчитаны по уравнению (1) на основании изучения изотерм сорбции бензола, циклогексена и циклогексана на ПС. Изотермы сорбции, полученные с помощью весовой сорбционной установки [25], представлены на рис. 6, а; на рис. 6, б приведена концентрационная зависимость разности химических потенциалов. Из этих рисунков отчетливо видно, что при переходе от бензола к циклогексену и циклогексану средство полимера к растворителю ухудшается.

Используя данные рис. 6, б и 5, по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 \quad (2)$$

были рассчитаны значения $T\Delta S_1$, концентрационная зависимость которых представлена на рис. 7. Эта зависимость очень характерна для растворов рыхлоупакованных стеклообразных полимеров, в ультрамикропорах которых первые порции сорбированного растворителя образуют ориентированные адсорбционные слои, что всегда сопровождается уменьшением энтропии сорбента [4]. При дальнейшем проникновении растворителя в полимер в результате изменения как структуры последнего, так и конформации макромолекул возрастает вклад комбинаториальной энтропии смешения.

вследствие чего парциальная энтропия смешения растворителя становится более положительной величиной.

Расчет температурных коэффициентов термодинамических функций на основе температурной зависимости теплот растворения. Данные рис. 2 позволяют, используя известные термодинамические соотношения, рассчитать температурные изменения некоторых термодинамических функций, таких как избыточные свободные энергии, энтропии и теплоемкости. С этой целью можно воспользоваться уравнениями:

$$C_p^E = \frac{\partial H^E}{\partial T} \quad (3)$$

$$\frac{C_p^E}{T} = \frac{\partial S^E}{\partial T} \quad (4)$$

$$\partial \frac{C_p^E}{\partial T} = - \frac{H^E}{T^2} \quad (5)$$

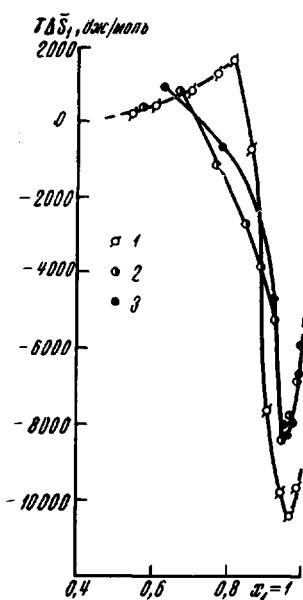


Рис. 7. Концентрационная зависимость парциальных энтропий $T\Delta S_1$ для растворов ПС в бензоле (1), циклогексана (2) и циклогексана (3) при $26,4^\circ$

полимера и неправомочным применением к процессу его растворения уравнений термодинамики равновесных процессов.

Действительно, нетрудно видеть, что, используя уравнение (5) и данные рис. 2 для области температур ниже T_c полимера, мы для всех систем получим положительный температурный коэффициент избыточной свободной энергии, так как для всех систем $H^E < 0$. Следовательно $\partial G^E / \partial T / / \partial T > 0$, а это означает, что с повышением температуры положительные отклонения от идеальности возрастают, т. е. взаимная смешиваемость компонентов всегда ухудшается и можно ожидать НКТС. В то же время известно, что системы ПС — декалин и ПС — циклогексан характеризуются ВКТС (табл. 1). Следовательно, мы сталкиваемся с противоречием, разрешить которое можно только приняв за исходное состояние не равновесное стекло, а равновесный расплав.

Это можно сделать, воспользовавшись методом Енкеля [5] и представив теплоту растворения полимерного стекла как сумму двух величин

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нер}} \pm \Delta H_{\text{см}}, \quad (6)$$

где $\Delta H_{\text{нер}}$ — часть теплового эффекта, обусловленного неравновесной упаковкой макромолекул полимера, а $\Delta H_{\text{см}}$ — тепловой эффект смешения с растворителем равновесного полимера. При этом не следует называть величину $\Delta H_{\text{нер}}$ теплотой стеклования, как это предложил Енкель. Стекловав-

ние — это не фазовый переход [26, 27] и оно не сопровождается тепловым эффектом [28]. Величина $\Delta H_{\text{нер}}$ зависит от молекулярного веса полимера, температуры измерения, предыстории образца. Она характеризует именно степень неравновесности стекла и связана с релаксацией объема, которое имеет место при быстром охлаждении тел [15, 27], вследствие чего объем стеклообразного полимера и средние расстояния между молекулами всегда больше равновесного для данной температуры значения [29].

Согласно Енкелю величину $\Delta H_{\text{нер}}$ можно рассчитать, считая, что теплота смешения равновесного ПС с его низкомолекулярным аналогом — этилбензолом равна нулю ($\Delta H_{\text{см}} = 0$). Тогда реально измеряемый тепловой эффект обусловлен только неравновесностью ПС, на что было также указано одним из нас [2, 4], т. е. $\Delta H = \Delta H_{\text{нер}}$.

В действительности, как это следует из рис. 2, равновесноупакованный ПС при 100° растворяется в своем гидрированном мономере не с нулевым

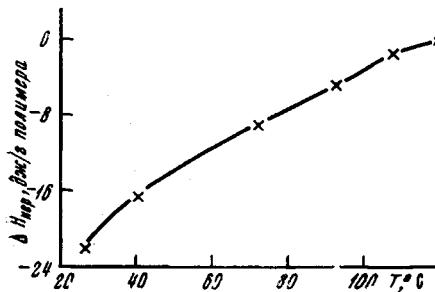


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость $\Delta H_{\text{нер}}$ от температуры для ПС

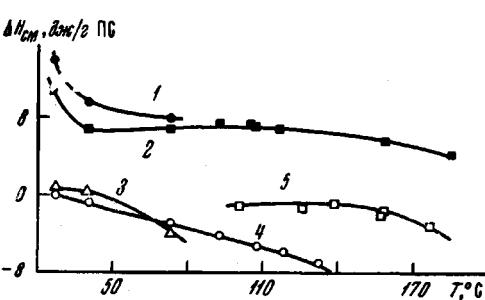


Рис. 9

Рис. 9. Температурная зависимость равновесной энталпии смешения ПС с циклогексаном (1), декалином (2), толуолом (3), этилбензолом (4) и тетралином (5)

тепловым эффектом, а экзотермически с выделением тепла, равным 2 кал/г. Для равновесноупакованных полимеров температурный коэффициент теплоты растворения в их низкомолекулярных аналогах отрицателен ($\partial \Delta H / \partial T < 0$). Это было показано для растворов ПИБ в изооктане и *n*-гептане [7]. Это следует из рис. 2 для систем ПС — этилбензол и ПС — декалин. Если считать, что величина $\partial \Delta H / \partial T$ для системы ПС — этилбензол постоянна во всем интервале температур, то зависимость $\Delta H_{\text{см}}$ от температуры для системы ПС — этилбензол в диапазоне температур от 26 до 115° изобразится пунктирной линией на рис. 2. Экстраполяция этой прямой к 20° приводит к значению $\Delta H_{\text{см}} = 0$. При любой температуре теплота, обусловленная неравновесностью полимера, может быть рассчитана как разность между экспериментально определенным значением интегральной теплоты растворения ПС в этилбензоле и собственной теплотой смешения при данной температуре (пунктирная линия). Зависимость рассчитанных таким образом значений $\Delta H_{\text{нер}}$ от температуры приведена на рис. 8, из которого следует, что по мере увеличения температуры неравновесность упаковки ПС, как и следовало ожидать, уменьшается, и при температуре 115° полимер должен иметь равновесную упаковку. Зная интегральные теплоты растворения ПС в других растворителях и вычитая значения $\Delta H_{\text{нер}}$ для каждой температуры, можно получить собственно теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$ равновесного ПС с этими жидкостями.

Рассчитанные таким образом величины $\Delta H_{\text{см}}$ и их температурная зависимость приведены на рис. 9, из которого видно, что теплота смешения равновесного ПС с толуолом, этилбензолом, тетралином отрицательна ($H^E < 0$), а с декалином и циклогексаном положительна ($H^E > 0$). При

этом в определенном диапазоне температур H^E постоянна, но при более высоких температурах она становится менее положительной, или более отрицательной величиной.

Данные рис. 9 хорошо объясняют фазовое расслоение в этих системах. Так, для систем ПС — циклогексан и ПС — декалин в области температур, где имеется ВКТС, наблюдается положительный избыток H^E . Можно предположить, что при повышении температуры H^E изменит знак на обратный, т. е. в области очень высоких температур в этих системах может быть НКТС. Для систем ПС — толуол, ПС — этилбензол, ПС — тетралин термодинамика предсказывает существование НКТС.

Равновесные значения $\Delta H_{\text{см}} (H_{\text{см}}^E)$ были подставлены в уравнения (3) — (5) для расчета избыточных теплоемкостей C_p^E и температурных коэффициентов избыточной энтропии и свободной энергии смешения.

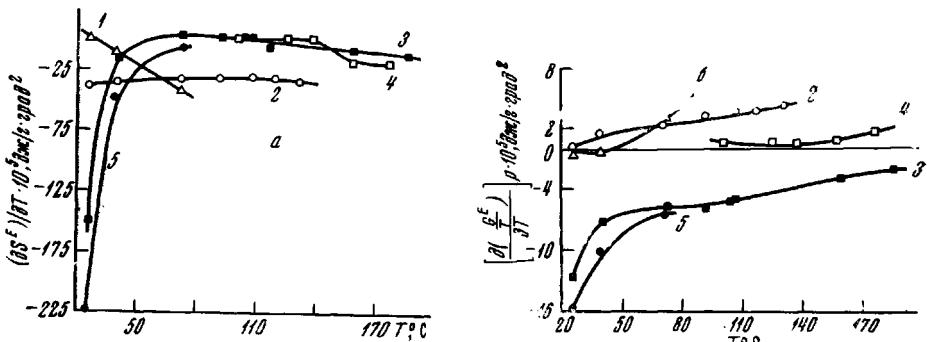


Рис. 10. Температурная зависимость величины $(\delta S^E / \partial T)_p$ (а) и $(\delta G^E / T / \partial T)_p$ (б) для растворов ПС в толуоле (1), этилбензоле (2), декалине (3), тетралине (4) и циклогексане (5)

Из рис. 10, а следует, что в широком диапазоне температур температурный коэффициент избыточной энтропии смешения для всех систем отрицателен или равен нулю. Так как для концентрированных растворов ПС при комнатных температурах наблюдаются резкие отрицательные избытки S^E (рис. 7), данные рис. 10, а означают, что при повышении температуры они становятся еще более отрицательными для всех систем.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал показывает, что при повышении температуры могут изменяться избыточные значения как H^E , так и S^E , и все зависит от степени их изменения и от соотношения величин H^E и $T S^E$.

Так, например, если H^E становится с повышением температуры более отрицательной, то это должно способствовать смешению компонентов, а не расслоению, ибо в этом случае в согласии с уравнением $G^E = H^E - T S^E$, G^E должно становиться отрицательнее. Следовательно, наступает расслоение при нагревании, т. е. НКТС в этом случае возможно только вследствие того, что S^E изменяется с температурой сильнее и $|T S^E| \gg |H^E|$, поэтому $G^E \gg 0$. Именно это наблюдается для систем ПС — этилбензол и ПС — тетралин, для которых, как это отчетливо видно из рис. 10, б, температурный коэффициент $(\delta G^E / T / \partial T)_p$ во всем исследованном диапазоне температур положителен, т. е. положительные отклонения от идеальности возрастают при повышении температуры — взаимная смешиваемость компонентов ухудшается. Это системы с НКТС.

Системы с ВКТС (ПС — циклогексан и ПС — декалин) характеризуются отрицательным значением величины $\delta G^E / T / \partial T$, т. е. положительные отклонения от идеальности с повышением температуры уменьшаются, что характерно для ВКТС.

Однако с повышением температуры $\partial G^E / T / \partial T$ этих систем становится все менее и менее отрицательным и может, по-видимому, переменить знак. Это означает, что при очень высоких температурах растворимость полимера с повышением температуры может начать уменьшаться, что приведет к НКТС.

Обсуждение результатов

Весь приведенный в работе экспериментальный материал и термодинамические расчеты показывают, что существует самая тесная связь между термодинамическими параметрами растворения полимеров и наличием в системе ВКТС и НКТС, а также различные закономерности выше и ниже температуры стеклования полимера.

Так, если растворение полимера происходит при температурах выше T_c полимера, когда исходное состояние является равновесным, то: ВКТС отвечают положительные избытки энталпии смешения, которые либо не изменяются с температурой, либо возрастают ($\partial H^E / \partial T \geq 0$), нулевые или отрицательные значения температурного коэффициента избытка энтропии ($\partial S^E / \partial T = 0$) и отрицательные температурные коэффициенты избытка свободной энергии ($\partial G^E / T / \partial T < 0$); НКТС всегда отвечают отрицательные избытки энталпии смешения, возрастающие при повышении температуры ($\partial H^E / \partial T < 0$), отрицательные температурные коэффициенты избытка энтропии ($\partial S^E / \partial T < 0$) и положительные температурные коэффициенты избытка свободной энергии ($\partial G^E / T / \partial T > 0$).

Отрицательный температурный коэффициент энталпии смешения ($\partial H^E / \partial T < 0$) наблюдается всегда для водных растворов сильных электролитов и объясняется разрушением структуры воды при повышении температуры [30]. Вследствие этого при более высоких температурах не надо затрачивать энергию на это разрушение или, как принято говорить, эндотермическая составляющая — E_{22} в уравнении

$$-\Delta H = -E_{11} - E_{22} + 2E_{12} + \Delta V \quad (7)$$

становится меньше и поэтому величина ΔH становится более экзотермической.

По-видимому, эта причина существует и для растворов полимеров, т. е. при повышении температуры разрушаются надмолекулярные структуры эластометров и это приводит также к более экзотермической теплоте смешения. Но кроме этого для жидких смесей огромную роль играет изменение объема при смешении [31—33]. Путем несложных математических преобразований можно показать, что обычное уравнение

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p + P(\Delta V)_p \quad (8)$$

может быть преобразовано в уравнение вида

$$(\Delta H)_p = (\Delta U)_p + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v (\Delta V)_p, \quad (9)$$

где $(\Delta H)_p$ и $(\Delta U)_p$ — изменения энталпии и внутренней энергии системы соответственно, т. е. теплоты смешения, определенные при постоянных давлении и объеме; $(\Delta V)_p$ — наблюдающееся изменение объема при смешении и $(\partial P / \partial T)_v$ — отношение коэффициента термического расширения к коэффициенту изотермической сжимаемости $(\partial P / \partial T)_v = -a / \beta_t$. Для низкомолекулярных жидкостей это отношение равно, примерно, 10 и, будучи умножено на 300 (комнатная температура в градусах Кельвина), дает величину порядка 3000 ат. Это означает, что даже при очень незначительных величинах объемов смешения ΔV вклад второго члена уравнения

ния (9) в энталпию смешения очень велик. С повышением температуры величина сжатия при смешении жидкостей, отличающихся размером молекул, возрастает [34], что является причиной увеличения отрицательных значений H^E [35]. Все это полностью справедливо для равновесных растворов полимеров (при температурах выше T_c полимера), характеризующихся сжатием [36] и отрицательным температурным коэффициентом энталпии смешения [7].

Ниже T_c полимера все эти факторы тоже действуют, в частности, сжатие обычно по величине еще больше, чем при растворении эластических полимеров [36]. Но в этом случае доминирующее влияние оказывает неравновесность упаковки стекол, что является основной причиной неодинакового характера закономерностей процесса растворения полимера выше и ниже его T_c . Это проявляется во влиянии температуры, а также величины молекулярного веса полимера на теплоту растворения.

Для стеклообразных полимеров увеличение их молекулярного веса приводит к разрыхлению неравновесной молекулярной упаковки и к возращению отрицательных значений H^E [37]. Теплота растворения эластических полимеров по мере увеличения их молекулярного веса становится более отрицательной величиной, что, по-видимому, обязано большей степени структурообразования полимера высокого молекулярного веса и необходимости затраты большей энергии на разрушение структур. Здесь наблюдается та же закономерность, что и при увеличении длины молекулы растворителя, которое приводит всегда к менее экзотермическим эффектам [38].

Конечно, и у стеклообразных полимеров при повышении температуры и при добавлении растворителя структуры разрушаются, но при этом очевидно, происходит значительная переупаковка, приводящая, в ряде случаев, к образованию более плотных упаковок вследствие увеличения подвижности структур. Энергия, затрачиваемая на спад рыхло упакованных структурных образований, меньше чем энергия, выигрываемая при более плотной укладке макромолекул, которые становятся гибкими при нагревании. Поэтому эндотермическая составляющая уравнения (7) с повышением температуры возрастает и H^E становится более положительной величиной.

Следует отметить, что эндотермические составляющие уравнения (7) при растворении стеклообразных полимеров в хороших растворителях играют вообще подчиненную роль по сравнению с величинами E_{12} и ΔV . Именно поэтому ниже T_c полимера, как правило, наблюдается экзотермическое растворение. При этом, чем хуже растворитель, т. е. чем меньше величина E_{12} , тем H^E меньше. При определенных концентрациях раствора ПС в плохих растворителях уже наблюдается не выделение, а поглощение тепла, обязанное затрате энергии на разрушение структур. В этом случае энергия взаимодействия $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$.

Все это свидетельствует о том, что при растворении рыхлоупакованных стеклообразных полимеров основную, определяющую роль играет энергия их взаимодействия с растворителем, ибо энтропия смешения всегда не благоприятствует этому процессу. Пока $|\Delta H| > |T\Delta S|$ растворение происходит, когда $|T\Delta S| > |\Delta H|$ растворение прекращается. В одних системах это происходит при охлаждении, в других — при нагревании [11, 12, 39—43].

Выводы

1. На основании экспериментальных данных по температурной и концентрационной зависимости теплот растворения и разбавления полистирола (ПС) в различных растворителях и изотерм сорбции последних на ПС рассчитаны парциальные энталпии, свободные энергии и энтропии смешения во всей области составов и температурные коэффициенты избыточных энтропий и свободной энергии смешения.

2. Показано, что изменения энталпии смешения полимера в хороших растворителях с температурой выражаются кривой с максимумом, отвечающим области перехода полимера из стеклообразного в эластичное состояние. При $T < T_c \frac{\partial H^E}{\partial T} > 0$; при $T > T_c \frac{\partial H^E}{\partial T} < 0$.

3. По мере ухудшения термодинамического сродства растворителя к ПС уменьшаются отрицательные значения интегральных и в особенности парциальных теплот растворения.

4. Показано, что верхней критической температуре смешения отвечают положительные избытки энталпии смешения, нулевые значения температурного коэффициента избытка энтропии смешения и отрицательные температурные коэффициенты избытка свободной энергии смешения. Нижней критической температуре смешения отвечают отрицательные температурные коэффициенты избытков энталпии и энтропии смешения и положительные температурные коэффициенты избытка свободной энергии.

5. Наблюдаемые закономерности объяснены с точки зрения представлений об объемах смешения, роли надмолекулярных структур, в растворимых полимерах, их распаде под влиянием растворителя и температуры.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Schulz, K. Gunner, H. Gerrens, Z. phys., Chem., 4, 192, 1955.
2. А. А. Тагер, Н. Гурьянова, Ж. физ. химии, 32, 1958, 1958.
3. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, Коллоидн. ж., 21, 530, 1959.
4. А. А. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
5. F. Jenckel, K. Gorgke, Z. Elektrochem., 60, 579, 1956.
6. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
7. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., Б10, 601, 1968.
8. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A179, 321, 1937.
9. H. Helifzitz, Makromolek. Chem., 7, 191, 1951.
10. K. Gunner, G. V. Schulz, Naturwissenschaften, 40, 164, 1953.
11. L. D. Grandine, J. D. Ferry, J. Appl. Phys., 24, 2513, 1963.
12. P. O. Freeman, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
13. А. А. Тагер, В. М. Андреева, J. Polymer Sci., C16, 1145, 1967.
14. А. Вайсбергер, Э. Прокшавэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
15. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
16. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
17. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., 1, 21, 1959.
18. U. Bianchi, E. Pedemonte, C. Rossi, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
19. U. Bianchi, C. Cuniberti, E. Pedemonte, C. Rossi, J. Polymer Sci., 5, A-2, 743, 1967.
20. К. С. Ахмедов, Узб. химич. ж., 1, 19, 1959.
21. С. М. Липатов, С. И. Меерсон, Коллоидн. ж., 8, 233, 1946; 12, 122, 427, 1950; 18, 447, 1956.
22. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 412, 1961.
23. Г. Льюис, М. Рендаль, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
24. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A9, 1814, 1967.
25. А. А. Тагер, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
26. В. А. Карагин, Химия больших молекул, Сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 9.
27. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
28. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 978, 1188, 1965.
29. A. Kovacs, J. Polymer Sci., 30, 131, 1958.
30. К. П. Мищенко, Сб. Водородная связь, изд-во «Наука», 1964, стр. 40.
31. I. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, London, Butterworth scientific publications, 1959.
32. Г. Моравек, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 43.
33. C. Cuniberti, U. Bianchi, Polymer, 7, 151, 1966.
34. A. I. Davenport, I. S. Rowlinson, G. Saville, Trans. Faraday Soc., 62, 322, 1966.

35. J. A. Friend, I. A. Larkin, A. Maroudas, M. L. McGlashan, *Nature*, **198**, 683, 1963.
36. A. A. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысусева, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **1**, 135, 1958.
37. A. A. Тагер, Р. В. Кривокорытова, П. М. Ходоров, Докл. АН СССР, **100**, 741, 1955.
38. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, *J. Polymer Sci.*, **57**, 79, 1962.
39. I. B. Kinsinger, L. E. Ballard, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 879, 1964.
40. G. Allen, C. H. Baker, *Polymer*, **6**, 181, 1965.
41. C. H. Baker, C. S. Clemson, G. Allen, *Polymer*, **7**, 525, 1966.
42. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **Б10**, 235, 1968.
43. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., **А10**, 1661, 1968.
-

TEMPERATURE AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF ENTHALPY,
FREE ENERGY AND ENTHROPY OF MIXING OF POLYSTYRENE
SOLUTIONS WITH UPPER AND LOWER CRYTICAL SOLUTION
TEMPERATURES

*A. A. Tager, A. I. Podlesnyak, M. V. Tsilipotkina,
L. V. Adamova, A. A. Bakhareva, L. V. Demidova*

Summary

Using the data on temperature and concentration dependence of heats of dissolving and dilution of polystyrene (PS) in different solvents and the data on sorption isotherms on PS, partial enthalpies, free energies and entropies of mixing in all composition regions and temperature coefficients of excess thermodynamic values have been calculated. In good solvents temperature dependence of enthalpy of mixing is represented with the curve with the maximum in the region of transition from vitrous to elastic state. At $T < T_g \frac{\partial H^E}{\partial T} > 0$, at $T > T_g \frac{\partial H^E}{\partial T} < 0$. Worsening of the solvent thermodynamic affinity is accompanied by decrease of integral and particularly partial heats of dissolving. Upper crytical solution temperature corresponds to positive entropy of mixing, zero temperature coefficient of excess of entropy of mixing and negative one of excess of mixing free energy. The lower crytical temperature corresponds to negative temperature coefficient of excess of enthalpy and entropy of mixing; of and positive temperature coefficients of excess of free energy.
