

ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Patterson, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Prague, 1965.
2. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
3. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
4. P. J. Flory, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
5. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
7. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1557, 1942.
8. L. H. Cragg, R. H. Sones, J. Polymer Sci., 9, 585, 1952.
9. W. R. Moore, M. Murphy, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
10. Ф. Ф. Ходжеванов, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 283.
11. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
12. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
13. R. Okada, H. Tansawa, J. Polymer Sci., A3, 4294, 1965.
14. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970.

УДК 541.64:532.77-3

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ВЕРХНИМИ И НИЖНИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ СМЕШЕНИЯ

*А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипотова,
Р. К. Кулешова, С. В. Федотова*

Наличие верхней и нижней критических температур смешения означает, что система при охлаждении и при нагревании расслаивается на две фазы. В промежуточной области температур система гомогенна.

Возникает вопрос, предшествуют ли расслоению какие-либо процессы, происходящие в однофазной гомогенной системе, и как они отражаются на изменении такой важной термодинамической функции, как свободная энергия смешения ΔG^m , которая является мерой термодинамического сродства между компонентами, т. е. характеризует «тенденцию компонентов системы к образованию гомогенного раствора» [1].

Характеристика исследованных систем

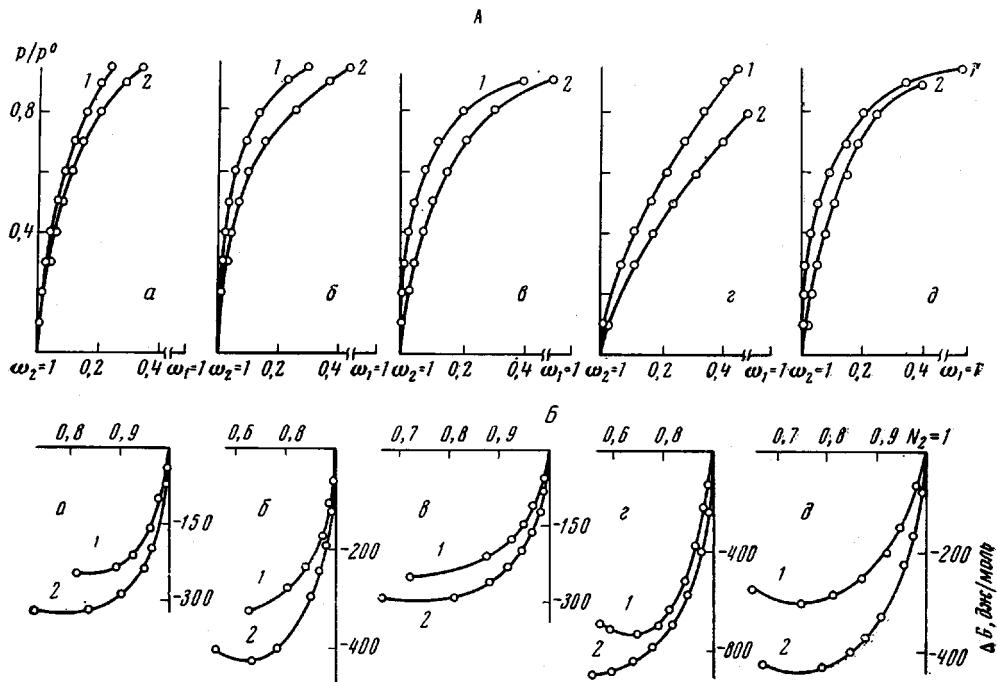
Система	$M \cdot 10^{-5}$	ВКТС, °C	НКТС, °C	Литература
Полиизобутилен — изооктан	24	—	162	[2]
Полиизобутилен — бензол	24	23	160	[3]
Полистирол — этилбензол	6,8	—	295	[4]
Полистирол — циклогексан	6,8	32	206,5	[5]
Поливинилацетат — этилацетат	2,8	—	204	[5]

В этой связи представляет интерес изучение температурной зависимости свободной энергии смешения для систем полимер — растворитель, обладающих как верхними (ВКТС), так и нижними (НКТС) критическими температурами смешения, перечень которых приведен в таблице.

Эксперимент сводился к определению давления пара растворителя над растворами полимеров определенной концентрации, для чего использовали метод капиллярной микробюретки, являющейся одним из вариантов объ-

емного метода сорбции [6, 7]. Растворы полимеров заданной концентрации получали в ампуле, где находилась точная навеска полимера, путем поглощения определенного количества паров растворителя, находившегося в предварительно прокалиброванной микробюrette. Давление пара измеряли U-образным манометром. Отсчет производили с помощью катетометра КМ-6, что позволяло повысить точность измерений на порядок по сравнению с визуальным отсчетом.

Полученные результаты представлены на рисунке A, из которого отчетливо видно, что для одних систем изотермы относительного давления пара



Концентрационная зависимость относительного давления пара растворителя (A) и свободной энергии смешения (Б) при разных температурах для систем:

а — полизобутилен — бензол: 1 — 26,2, 2 — 65,5°; б — полистирол — циклогексан: 1 — 26,5, 2 — 68,5°; в — полизобутилен — изооктан: 1 — 80,0, 2 — 26,0°; г — полистирол — этилбензол: 1 — 79,0; 2 — 26,0°; д — поливинилацетат — этилацетат: 1 — 62,0, 2 — 26,0°

при более высоких температурах идут выше изотерм, полученных при более низких температурах, для других систем наблюдается противоположная картина. Специального обсуждения заслуживают данные по растворам полистирола, для которых Бауном и сотр. [8] в этом же диапазоне температур были измерены давления пара толуола и метилэтилкетона. Авторы показали, что изотермы при 20 и 70° для толуола совпадают, и сделали вывод, что теплота растворения полистирола в толуоле равна нулю. Известно, однако, что полистирол в ароматических углеводородах растворяется экзотермически [9—11], т. е. давление пара над раствором с повышением температуры должно повышаться, что в действительности наблюдается (рисунок, г). По-видимому, результаты работы [8] являются следствием недостаточной точности измерения давления пара.

Результаты по измерению относительного давления пара были использованы для расчета величин разности химического потенциала $\Delta\mu_i$, который производили по уравнению

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

Затем по уравнению Гиббса — Дюгема были рассчитаны величины $\Delta\mu_2$, и по уравнению

$$\Delta G^m = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2 \quad (2)$$

— величины ΔG^m .

Концентрационная зависимость этих величин приведена на рисунке *Б*.

Видно, что для систем, имеющих НКТС (полистирол — этилбензол, поливинилацетат — этилацетат, полизобутилен — изооктан) с возрастанием температуры отрицательные значения свободной энергии уменьшаются, т. е. задолго до достижения НКТС взаимное сродство компонентов с температурой ухудшается.

Для растворов полизобутилена в бензole и полистирола в циклогексане в изученной области температур, не очень удаленных от ВКТС данных систем, наблюдается обратная картина: абсолютные значения изменения свободной энергии Гиббса возрастают с ростом температуры, т. е. происходит улучшение взаимного сродства компонентов. Поскольку обе последние системы обладают также НКТС (таблица), можно предсказать, что при дальнейшем повышении температуры и при приближении ее к НКТС отрицательные величины ΔG^m начнут уменьшаться. Проверка этого предположения, требующая специальной аппаратуры, в настоящее время проводится.

Выходы

Показано, что температурный коэффициент давления пара растворителя и величины ΔG^m зависят от того, обладает ли система верхней или нижней критической температурой смешения (ВКТС и НКТС). В области температур, близких к ВКТС, отрицательные значения ΔG^m уменьшаются с понижением температуры ($\partial G^e / \partial T < 0$), а в области температур, очень удаленных от НКТС, повышаются ($\partial C^e / \partial T > 0$). В гомогенных однофазных растворах с изменением температуры происходят процессы, предшествующие фазовому расслоению системы.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Алтыбеева, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 156.
2. J. M. Vardin, D. Patterson, Polymer, **10**, 247, 1969.
3. P. J. Flory, J. S. Rowlinson, Polymer, **1**, 20, 1960.
4. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **B12**, 789, 1970.
5. А. А. Тагер, В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Г. Л. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., **A10**, 1661, 1968.
6. Я. И. Герасимов, Курс физической химии, Госхимиздат, 1963.
7. А. А. Тагер, Лекции 3-й школы «Первичные методы оценки свойств полимерных веществ», Изд-во АН СССР, Черноголовка, 1969.
8. C. Bawn, R. Flory, A. Kashalidin, Trans. Faraday Soc., **46**, 677, 1950.
9. А. А. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., **15**, 69, 1953.
10. F. Jérkel, K. Görgé, Z. Elektrochem., **60**, 579, 1956.
11. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, М. В. Чилипоткина, Л. В. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., **A12**, 1320, 1970.