

УДК 541(64+8):532.7:536

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
ФУНКЦИЙ СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ВЕРХНИМИ  
И НИЖНИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ СМЕШЕНИЯ

*A. A. Tager, L. V. Adamova, B. B. Serpinский,  
M. B. Чилипомоткина*

Создана установка, позволяющая производить измерения давления пара над растворами полимеров в области высоких температур и давлений. Измерены давления пара растворителей выше их температур кипения для растворов полизобутилена (ПИ) в изооктане и бензole и полистирола (ПС) в этилбензоле и циклогексане в области температур 25–165° в широкой области концентраций. Рассчитаны значения  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta\mu_2$  и средние свободные энергии, энталпии и энтропии смешения, а также комбинаториальные  $S_k$  и некомбинаториальные энтропии смешения  $S_{nk}$ . Показано, что для систем, обладающих только нижней критической температурой смешения, задолго до ее достижения термодинамическое сродство между компонентами с повышением температуры монотонно уменьшается, энталпии и энтропии смешения отрицательны во всей области температур и концентраций. Для систем, имеющих верхнюю и нижнюю критические температуры смешения, термодинамическое сродство изменяется с температурой по кривой с минимумом, уменьшаясь по абсолютной величине при приближении к НКТС. Энталпии и энтропии смешения при повышении температуры меняют знак (положительный на отрицательный).

Показано, что для растворов ПИ в изооктане ответственной за изменение энтропии смешения с температурой является некомбинаториальная энтропия смешения, обусловленная взаимодействием между компонентами.  $\Delta S_{nk} < 0$  и  $\partial \Delta S_{nk} / \partial T < 0$ .  $\Delta S_k$  всегда положительна и от температуры не зависит.

В настоящее время уже имеется достаточно большой экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что растворы высокомолекулярных соединений обладают не только верхними (ВКТС), но и нижними критическими температурами смешения (НКТС), которые часто находятся выше температуры кипения растворителя [1–12]. Между кривыми взаимного смешения лежит область гомогенных растворов, но, как показывают исследования температурной зависимости светорассеяния [7], вторых вириальных коэффициентов [4], а также свободной энергии смешения [13], в этой гомогенной области с изменением температуры происходят процессы, подготавливающие расслаивание системы. При этом, согласно термодинамическим предсказаниям для систем, обладающих одновременно ВКТС и НКТС, термодинамическое сродство между компонентами с температурой должно изменяться по кривой с экстремумом. Однако экспериментально это было показано только в работе Делмас и Паттерсона для одной системы полимер – растворитель [4].

Недавно нами были предприняты исследования температурной зависимости относительного давления пара для ряда систем полимер – растворитель, обладающих ВКТС и НКТС [13], но из-за экспериментальных трудностей мы вынуждены были ограничиться сравнительно узким диапазоном ниже температуры кипения растворителя. При более высоких температу-

рах, когда развиваются большие давления паров растворителя, вести измерения с помощью обычных сорбционных установок невозможно.

В этой связи перед нами стояла задача создания установки, позволяющей производить исследования взаимодействия полимера с растворителем при температурах, намного выше температуры кипения растворителя, измерения давления пара растворителя в области высоких температур и давлений и расчета свободных энергий, энталпии и энтропии смешения при условиях, приближающихся к НКТС систем.

### Экспериментальная часть

Изученные системы, приведенные ниже, обладали НКТС особого типа; две из них имели также ВКТС.

Система *	ПИБ — изооктан	ПИБ — бензол	ПС — ЭБ	ПС — ЦГ
ВКТС, °C	[9]	[1]	[11]	[7]
НКТС, °C	162	23	160	295

Исследовали фракции атактического ПС и ПИБ с молекулярными весами  $6,8 \cdot 10^5$  и  $2,6 \cdot 10^6$  соответственно, определенными вискозиметрически с использованием уравнений:  $[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0,73}$  для раствора ПС в бензоле и  $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$  для растворов ПИБ в  $CCl_4$  [14]. Растворители очищали согласно методикам [15].

Взаимодействие полимеров с растворителями изучали в специально сконструированной установке, схематически представленной на рис. 1.

В блоке 1 из нержавеющей стали в вы сверленном цилиндрическом отверстии помещается тонкостенный латунный стаканчик 2 со сквозной трубкой вдоль оси. Стаканчик, в котором находится навеска полимера, через канал 3, просверленный в блоке 1, соединяется с металлическим вакуумным сильфонным краном 13 и через колено 4 и коваровый переход 6 — со стеклянной микробюреткой 5 с растворителем.

Блок герметично закрывается сверху стальной крышкой 9, прижимаемой болтами 10. Герметичность достигается при помощи медной прокладки 8. На крышке смонтирован кран 11, аналогичный крану 13. Оба крана защищают канал 3 путем прижатия стального шарика 12 к телу блока 1. Канал 7 через коваровый переход 6 соединяет полость крана 13 с вакуумной установкой (на рисунке не показана).

Весь металлический блок с кранами находится в термостате  $T_1$ , температура которого измеряется термометром сопротивления, расположенным в непосредственной близости от стаканчика с полимером. Микробюретка 5 помещается в термостат  $T_2$ , имеющий узкое продольное вертикальное окно для наблюдения за уровнем жидкости в 5. Оба термостата регулируются мостами ЭМД-120С.

После тщательного удаления газов из металлического блока и обезгаживания полимера и растворителя, находящегося в ампуле 14, последний перегоняется в микробюретку 5, находящуюся в это время при температуре жидкого азота.

Рис. 1. Схема сорбционной вакуумной установки. Пояснения см. текст

Принцип работы установки, заимствованный из работы [16], состоит в том, что температура, при которой происходит сорбция паров растворителя полимером ( $T_1$ ), всегда выше температуры сорбата (растворителя), находящегося в микробюретке (5). Поэтому давление пара сорбата, которое задается температурой термостата

\* ЭБ — этилбензол; ЦГ — циклогексан.

$T_2$ , всегда составляет часть от давления насыщенного пара, соответствующего температуре сорбции  $T_1$ . Соединяя микробюретку со стаканчиком 2, мы даем возможность полимеру поглощать пары растворителя. Этот процесс идет во времени (от нескольких часов до 2–3 суток), и в момент достижения равновесия давление пара сорбата над раствором равно заданному давлению пара. При этом количество пара, поглощенного сорбентом и находящегося в мертвом пространстве стаканчика 2, определяется по разности уровней жидкости в микробюретке до и после сорбции ( $h_1 - h_2$ ).

Зная радиус микробюретки  $r$  (которая предварительно калибруется) и плотность жидкости  $d_{ж}$ , рассчитывали количество перешедшего в ампулу растворителя по уравнениям:

$$g = d_{ж}(h_1 - h_2) \pi r^2, \quad (1)$$

$$n_1 = g/M, \quad (2)$$

где  $g$  — количество растворителя, г;  $n_1$  — число молей растворителя.

Число молей растворителя, находящегося в мертвом пространстве стаканчика 2, рассчитывали, полагая, что пары подчиняются уравнению реальных газов

$$n_2 = \frac{PV_m + BP}{RT}, \quad (3)$$

где  $V_m$  — объем мертвого пространства, определенный предварительной калибровкой;  $T$  — температура, при которой производится сорбция;  $P$  — равновесное давление пара над раствором, мм рт. ст.;  $B$  — второй вириальный коэффициент пара растворителя.

Однако поправка, учитывавшая неидеальность паров, оказалась ничтожно малой и поэтому в диапазоне использованных давлений можно пользоваться уравнением состояния идеальных газов.

Разность  $n_1 - n_2 = \Delta n$  равна количеству сорбированного полимером растворителя.

Сорбцию производили при нескольких температурах от 80 до 165°. Зная  $P$  — равновесное давление пара над раствором — и  $p_s$  — давление пара над чистым растворителем, — определяли относительное давление пара и строили графическую зависимость этих величин от весовой доли полимера. Для систем ПС — циклогексан и ПИБ — бензол при 65° опыты были параллельно проведены на вновь созданной установке и на обычной сорбционной установке с микробюреткой [13], при этом наблюдали хорошую сходимость результатов.

### Результаты и их обсуждение

Из таблицы видно, что измеренные давления для системы ПС — циклогексан достигают 7 атм. Аналогичные данные были получены и для других систем. Из рис. 2 следует, что давление паров изооктана над растворами

Данные по сорбции паров циклогексана образцом ПС

$a^*$		$P$		$a$		$P$		$a$		$P$	
при 26°	65°	$P_s = 104$	$P_s = 515$	100°	120°	$P_s = 1315$	$P_s = 2163$	140°	165°	$P_s = 3490$	$P_s = 5498$
0,061	0,101	11,0	95,6	0,280	0,230	263	433	0,160	0,012	680	800
0,211	0,527	29,0	217	0,950	0,808	526	865	0,589	0,430	1360	1925
0,423	2,121	42,0	344	2,010	1,781	789	1298	1,412	0,850	2040	2750
0,290	3,508	65,1	407	3,920	3,510	1052	1730	2,950	1,448	2720	3750
2,700	5,263	88,4	469	10,620	10,080	1248	2055	5,118	2,498	3100	4400
4,598	9,482	97,9	505					8,171	4,731	3330	5115

\*  $a$  — количество сорбированного вещества, ммол/г.

ПИБ с повышением температуры монотонно возрастает во всей области составов; давление паров бензола над ПИБ с повышением температуры уменьшается, а затем возрастает. Аналогичным образом ведут себя системы ПС — этилбензол и ПС — циклогексан.

Эти данные отчетливо показывают, что величина  $P/p_s$  с изменением температуры меняется очень сильно. Мы уже останавливались в этой связи на результатах Бауна и сотр. [17], которые писали о независимости относительного давления пара растворителя над растворами ПС, что,

по-видимому, является результатом экспериментальной ошибки авторов [13].

**Расчет термодинамических параметров смешения.** Разность химического потенциала растворителя  $\Delta\mu_1$  рассчитывали по уравнению

$$\Delta\mu_1 = 2,303RT \lg f/f_s, \quad (4)$$

где  $f$  и  $f_s$  — летучести пара растворителя над раствором и насыщенного пара соответственно.

Поскольку в подавляющем числе опытов измеренные величины давлений не превышали 5 атм, мы считали возможным рассчитывать летучести по приближенному уравнению [18]

$$f = \frac{P^2}{P_{ид}}, \quad (5)$$

где  $P^2$  — экспериментально определенное значение давления пара, а  $P_{ид}$  — давление идеального газа, рассчитанное по уравнению

$$PV = nRT \quad (6)$$

Зная зависимость  $\Delta\mu_1$  от концентрации, по уравнению Гиббса — Дюгема рассчитывали величины  $\Delta\mu_2$  для полимера

$$\Delta\mu_2 = - \int \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1, \quad (7)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — весовые доли растворителя и полимера. Расчет интеграла производили графическим методом и вводили поправку на неучтенную площадь [18].

По уравнению

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (8)$$

рассчитывали средние удельные свободные энергии смешения  $\Delta g^m$ , концентрационная зависимость которых приведена на рис. 3 для растворов ПИБ. Для всех изученных систем величины  $\Delta g^m$  отрицательны и их зависимость от концентрации имеет вид экстремальных кривых, выпуклых книзу, что свидетельствует о термодинамической устойчивости систем [19]. Кривизна линий зависит от температуры: по мере приближения к температурам фазового расслоения кривизна уменьшается, т. е. система становится менее устойчивой. Это сказывается также и на абсолютных величинах  $\Delta g^m$ . Из рис. 4 видно, что температурный коэффициент величины  $\Delta g^m$  зависит от типа критической температуры смешения. Так, для системы ПИБ — изооктан, в которой компоненты имеют близкую химическую природу, наблюдаются только НКТС [20], и задолго до достижения температур фазового расслоения величина  $\Delta g^m$ , отражающая термодинамическое средство между компонентами, с повышением температуры становится менее отрицательной. Аналогичное поведение обнаруживает система ПС — этилбензол. Для системы ПИБ — бензол, компоненты которой отличаются по химическому строению, обладающей НКТС и ВКТС, величина  $\Delta g^m$  с температурой изменяется по кривым с минимумом: с повышением температуры качество растворителя улучшается, а затем ухудшается. Подобным образом ведет себя система ПС — циклогексан. Для обеих систем минимум отвечает  $\sim 100^\circ$ , что удовлетворительно совпадает с температурным изменением светорассеяния системы ПС — циклогексан [7].

На основании температурной зависимости величин  $\Delta g^m$  по уравнениям

$$\left( \frac{\partial \Delta g^m / T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta h^m}{T^2} \quad (8a)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta g^m}{\partial T} \right)_p = - \Delta S^m \quad (9)$$

были рассчитаны средние удельные энталпии  $\Delta h^m$  и энтропии  $\Delta S^m$  смешения (энталпии и энтропии системы, отнесенные к 1 г раствора).

Из рис. 5 видно, что для системы ПИБ – изооктан энталпии смешения отрицательны во всей изученной области температур и концентраций. Для раствора ПИБ в бензоле отрицательные энталпии смешения наблюдаются только при 100°. При более низких температурах наблюдается атермическое, а затем и эндотермическое смешение.

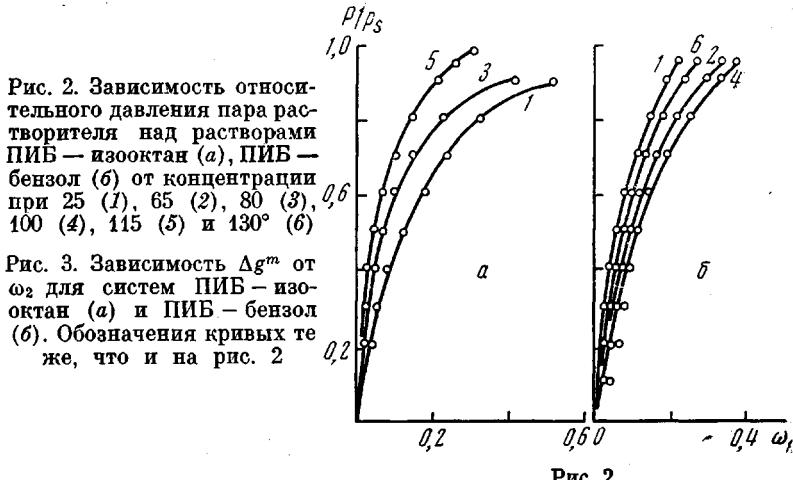


Рис. 2

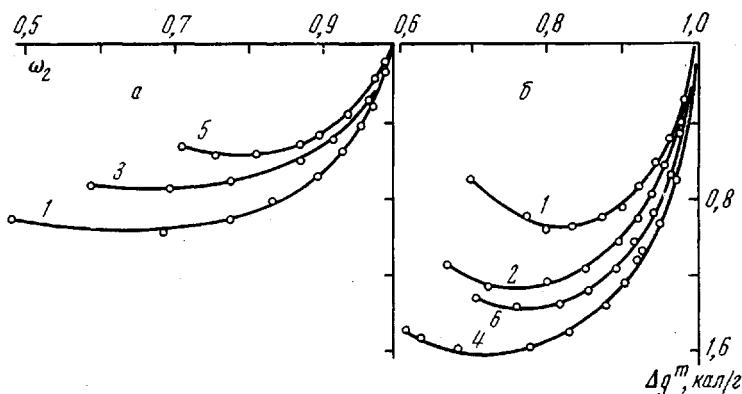


Рис. 3

Подобные закономерности проявляют растворы ПС в этилбензоле и циклогексане.

Аналогичный характер имеет концентрационная зависимость энтропии при разных температурах (рис. 6).

Из рис. 7 следует непрерывное уменьшение положительных значений (увеличение отрицательных) величин  $\Delta h^m$  с повышением температуры для растворов ПИБ. Это находится в хорошем согласии с данными непосредственного калориметрического определения теплот смешения, полученными как для системы ПИБ – изооктан [22], так и для системы ПИБ – бензол [12].

Для растворов ПС температурная зависимость  $\Delta h^m$  экстремальна. При этом для системы ПС – этилбензол вся кривая лежит в отрицательной области, что характерно для растворов ПС в хороших растворителях и было показано ранее для системы ПС – тетрагидрофуран [21].

Для системы ПС – циклогексан в области более низких температур тепловой эффект положительный, а при 100° наблюдается изменение знака величины  $\Delta h^m$ . Изменение энтропии носит примерно такой же характер.

Таким образом, данные рис. 7 подтверждают предсказания термодинамики в отношении взаимосвязи между типом критической температуры смешения и знаками энталпий и энтропий смешения, а именно: системы, обладающие только НКТС, характеризуются отрицательными значениями  $\Delta h^m$  и  $\Delta S^m$  во всей области температур; для систем, обладающих ВКТС и НКТС, в согласии с законами термодинамики наблюдается уменьшение положительных значений (увеличение отрицательных) как энталпий, так и энтропий смешения.

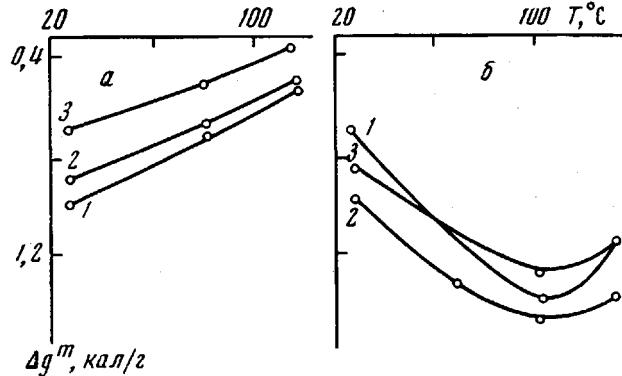


Рис. 4. Зависимость  $\Delta g^m$  от температуры для систем ПИБ – изооктан (а) и ПИБ – бензол (б) при  $\omega_2=0,7$  (1), 0,8 (2) и 0,9 (3)

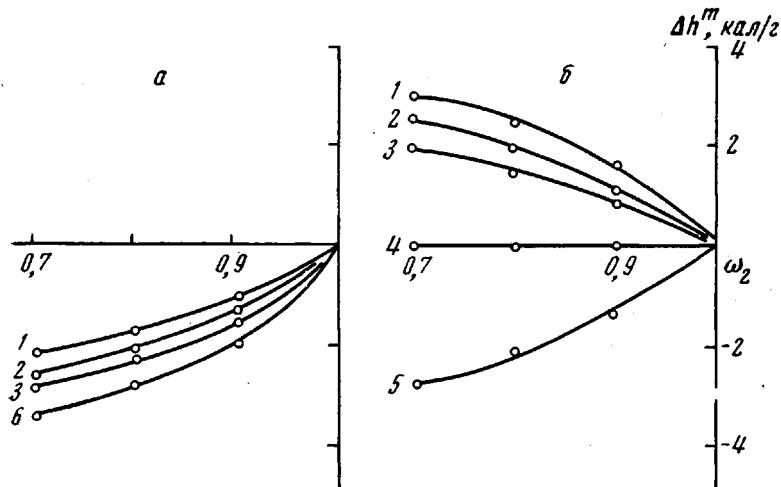


Рис. 5. Зависимость  $\Delta h^m$ , кал/г от  $\omega^2$  для систем ПИБ – изооктан (а), ПИБ – бензол (б) при 25 (1), 50 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5) и 120° (6)

Обращает на себя внимание факт отрицательной энергии смешения ПИБ с изооктаном уже при комнатной температуре, что не согласуется с ранее полученными данными [23], которые были рассчитаны в предположении атермического смешения. Это, как известно, дает возможность учесть только комбинаториальную энтропию смешения. Данные рис. 5, а также работы [24] отчетливо показывают, что система ПИБ – изооктан является экзотермической, и, таким образом, должен быть некомбинаториальный вклад в энтропию смешения.

Для растворов ПИБ мы попытались разделить общую энтропию смешения на комбинаториальную и некомбинаториальную, исходя из уравнения [25]

$$(\Delta S)_p = (\Delta S)_v + \left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_V (\Delta V)_p, \quad (10)$$

где  $(\Delta S)_p$  и  $(\Delta S)_v$  — энтропия смешения при постоянных давлении и объеме, соответственно,  $(\Delta V)_p$  — изменение объема при смешении и  $(\partial p_i / \partial T)_v$  — термический коэффициент внутреннего давления системы, который равен отношению ее коэффициента термического расширения  $\alpha_p$  к коэффициенту изотермической сжимаемости  $\beta_t$

$$\left( \frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha_p}{\beta_t} \quad (11)$$

$(\Delta S)_v$  является результатом только перестановок между молекулами  $(\Delta S_k)$ , и эта величина всегда положительна. Член  $(\partial p_i / \partial T)_v (\Delta V)_p$  представляет собой некомбинаториальный вклад в энтропию смешения  $(\Delta S)_{nk}$ .

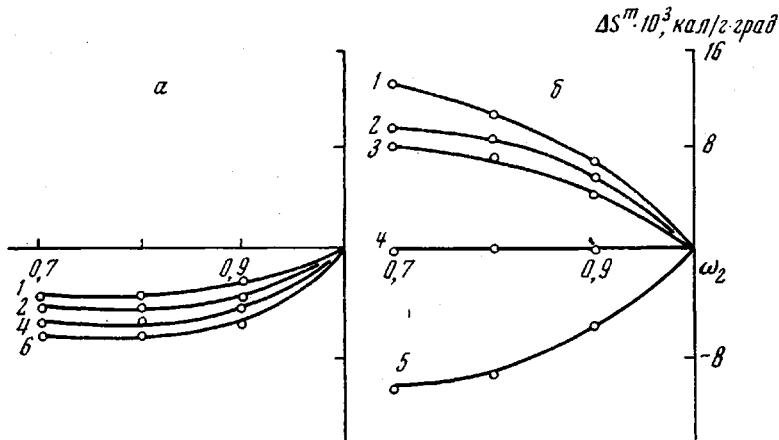


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $\Delta S^m$  от  $\omega_2$  для систем ПИБ — изооктан (a); ПИБ — бензол (б) при 25 (1), 50 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5) и 120° (6)

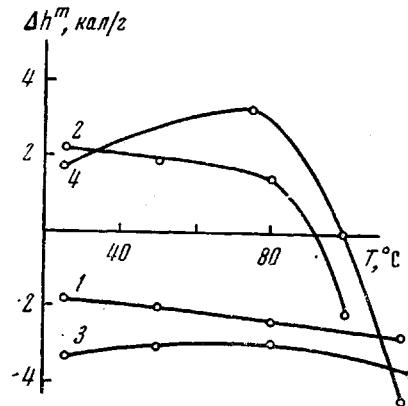


Рис. 7

Общая энтропия смешения равна сумме этих величин

$$\Delta S^m = \Delta S_k + \Delta S_{nk} \quad (12)$$

Величина  $\Delta S^m$  известна из опыта; для расчета  $\Delta S_{nk}$  следует знать:  $\alpha_p$ ,  $\beta_t$  растворов и объем смешения. Тогда по их разности можно рассчитать величину комбинаториальной энтропии  $\Delta S_k$ .

Значения  $\alpha_p$  и  $\beta_t$  для ПИБ, бензола и изооктана были взяты из литературных данных [26, 27]; для растворов эти величины рассчитывали по аддитивной схеме [28]. Значения  $(\Delta V)_p$  для этих систем взяты из [29].

Результаты расчета графически представлены на рис. 8, где для сравнения приведены значения  $\Delta S_k$ , рассчитанные по уравнению Флори [30]

$$\Delta S_\Phi = -R(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2), \quad (13)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные, а  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли растворителя и полимера соответственно.

Из рис. 8 видно, что для системы ПИБ — изооктан, обладающей только НКТС, общая энтропия смешения отрицательна во всей области температур, намного более низких, чем НКТС; при повышении температуры ее

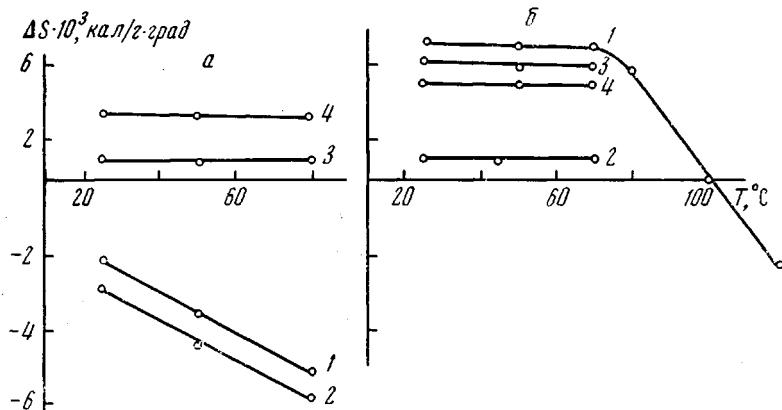


Рис. 8. Зависимость  $\Delta S^m$  (1),  $\Delta S_{hk}$  (2),  $\Delta S_k$  (3) и  $\Delta S_\Phi$  (4) для систем ПИБ — изооктан (а) и ПИБ — бензол (б) при  $\omega_2=0,9$

значение становится более отрицательным. Это обусловлено некомбинаториальным вкладом, в то время как  $\Delta S_k$  положительна, и ее величина не зависит от температуры. Для системы ПИБ — бензол, обладающей ВКТС и НКТС, в области температур 20–80° все три величины положительны. По мере дальнейшего повышения температуры, в связи с изменением знака  $\Delta h^m$  величина  $\Delta S^m$  становится менее положительной и при 100° меняет знак, что характерно для систем с НКТС. Можно предположить, что также будет изменяться и  $\Delta S_{hk}$ , однако из-за отсутствия данных по  $(\Delta V)_p$  при более высоких температурах расчет величин  $\Delta S_{hk}$  произвести не представлялось возможным.

Величины  $\Delta S_k$  в обоих случаях близки к значениям, рассчитанным по уравнению Флори  $\Delta S_\Phi$ .

Авторы выражают благодарность В. Н. Печёнову за помощь в создании установки.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
5 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
2. I. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879, 1964.
3. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
4. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
5. C. D. Myrat, J. S. Rowlinson, Polymer, 7, 525, 1966.
6. D. Patterson, G. Delmas, T. Somysynsky, Polymer, 8, 503, 1967.
7. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черновскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
8. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 235, 1968.
9. J. M. Bardin, D. Patterson, Polymer, 10, 247, 1969.

10. В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
11. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.
12. A. H. Liddle, F. L. Swinton, Disc. Faraday Soc., **49**, 115, 1970.
13. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Р. К. Кулешева, С. В. Федотова, Высокомолек. соед., Б14, 235, 1972.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1968.
15. М. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Сб. Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
16. М. В. Цилипокина, А. А. Тагер, Б. С. Петров, Г. Пустобаева, Высокомолек. соед., **4**, 1844, 1962.
17. C. E. Bawn, R. D. Patel, Trans. Faraday Soc., **52**, 1664, 1956.
18. А. А. Тагер, Сб. Первичные методы оценки свойств полимерных веществ, Черноголовка, 1969, стр. 190.
19. И. Пригожин, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
20. D. Patterson, Rubber Chem. and Technol., **40**, 1, 1967.
21. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, М. В. Цилипокина, Л. В. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., А12, 1320, 1970.
22. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., Б10, 601, 1968.
23. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
24. G. Delmas, D. Patterson, T. Somynsky, J. Polymer Sci., **57**, 79, 1962.
25. J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth's, London, 1959.
26. B. E. Eichinger, P. J. Flory, Macromolecules, **1**, 285, 1968.
27. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Сб. Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
28. R. W. Kershaw, G. N. Malcolm, Trans. Faraday Soc., **64**, 323, 1968.
29. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Г. И. Флорова, Высокомолек. соед., А13, 654, 1971.
30. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Uthaca, 1953.