

УДК 541.64:532.72

**АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ КВАЗИРАСТВОРА В ПОЛИМЕРАХ
ИЗ ДАННЫХ ПО ОБЪЕМУ СМЕШЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ
ПОЛИМЕТИЛЕНА**

Голубев В. М.

Получены зависимости избыточного объема от состава жидких смесей гомологов из одного гомологического ряда и смесей гомологов из гомоморфных рядов. Выполнена количественная проверка этих зависимостей с использованием известных экспериментальных данных по объему смешения высших линейных алканов, алканолов и 1-хлоралканов. Для достаточно длинных молекул теория согласуется с экспериментом. Нижний предел по длине молекул, определяющий границы применимости концепции квазираствора, зависит от природы концевых групп.

Представленные в работе [1] общие соотношения для зависимости свободной энергии Гиббса полимерной жидкости от молекулярной массы и распределения по длине линейных цепных молекул получены на основе гипотезы о квазирастворе. Она позволяет свести бесконечное число полимергомологов в ряду и их смеси к квазибинарной системе с разной концентрацией повторяющихся звеньев и концевых групп, что открывает принципиально новые возможности при исследовании полимеров методами термодинамики. Ввиду отсутствия строгого теоретического обоснования концепция квазираствора нуждается во всесторонней экспериментальной проверке. При этом наибольший интерес, очевидно, представляет анализ предсказаний теории при описании смесей полимергомологов. В этом случае в качестве критерия адекватности полученных теоретических соотношений удобно использовать сравнение избыточных термодинамических функций, для которых имеется достаточно надежный экспериментальный материал в области низких степеней полимеризации, т. е. для олигомеров.

Одновременно исследования в этой области могут дать сведения, необходимые для оценки нижнего предела применимости представлений о квазирастворе при описании коротких молекул. В данной работе эти вопросы рассмотрены на примере избыточного объема жидких смесей высших *n*-алканов, *n*-алканолов и смесей *n*-алканов с 1-хлоралканами. Последние относятся к смесям соединений из так называемых гомоморфных рядов и заслуживают внимания в связи с возможным обобщением понятия квазираствора, когда сюда включают не только чисто полидисперсные системы, но и смеси, содержащие цепные молекулы с концевыми группами разной природы.

Пусть жидкость состоит из *N* цепных молекул с числом звеньев *z* каждая и одинаковыми группами первого типа на концах цепей. Тогда мольный объем *V*, этой жидкости при постоянных температуре *T* и давлении *p* равен, если ограничиться квадратичным членом [1],

$$V_1 = zV_N + 2f_1' + \frac{2}{z}g_{11}', \quad (1)$$

где *v_N* — мольный объем повторяющегося звена для бесконечно длинных молекул, *f_{1'}* = (*∂f₁/∂p*)_{*T*} и *g_{11'}* = (*∂g₁₁/∂p*)_{*T*} — параметры, в которых функции *f₁* и *g₁₁* определяют поправки к энергии Гиббса для молекул конечной длины, причем вторая из них характеризует вклад от парных взаимодействий

между концевыми группами. При записи формулы (1) использованы очевидные соотношения $2\mathcal{N}=n$ и $z=N/\mathcal{N}$, где n и N — общее число концевых групп и звеньев соответственно. Величины v_N , f_1 и g_{11} зависят только от T и p в данном полимергомологическом ряду. Поэтому изменение объема ΔV_1 при смешении двух гомологов с длиной цепных молекул z_1 и z_2 в расчете на моль смеси [1]

$$\Delta V_1 = 2 \left(\frac{1}{z_n} - \frac{x_1}{z_1} - \frac{x_2}{z_2} \right) g_{11}', \quad (2)$$

где $x_1 = \mathcal{N}_1 / (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2)$, $x_2 = \mathcal{N}_2 / (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2)$ — мольные доли этих гомологов; $z_n = x_1 z_1 + x_2 z_2$ — средняя длина цепных молекул смеси.

Возьмем другой гомологический ряд, в котором жидкости состоят из цепных молекул, образованных теми же звеньями и такой же группой на одном конце молекулы, но на втором ее конце находится группа иной природы, второго типа. Мольный объем V_2 этой жидкости [2]

$$V_2 = z v_N + f_1' + f_2' + \frac{1}{2z} (g_{11}' + 2g_{12}' + g_{22}'), \quad (3)$$

так как число групп обоих типов одинаково и равно числу молекул. Отсюда мольный объем смешения ΔV_2 двух таких жидкостей с длиной молекул z_1 и z_2

$$\Delta V_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{z_n} - \frac{x_1}{z_1} - \frac{x_2}{z_2} \right) (g_{11}' + 2g_{12}' + g_{22}'). \quad (4)$$

Здесь снова x_1 , x_2 и z_n — мольное содержание гомологов и средняя длина молекул в смеси. Параметр g_{12}' связан с парными взаимодействиями групп первого и второго типов, а g_{22}' — групп второго типа. Метод обобщения формул (2) и (4) на смеси большего числа компонентов очевиден.

Наконец, рассмотрим смесь двух жидкостей из этих гомоморфных рядов. Для среднего мольного объема V_{12} такой смеси, используя обобщенную концепцию квазираствора, имеем [2]

$$V_{12} = z_n v_N + (1+x_1)f_1' + x_2 f_2' + \frac{1}{2z_n} [(1+x_1)^2 g_{11}' + 2(1+x_1)x_2 g_{12}' + x_2^2 g_{22}']. \quad (5)$$

Из формул (1), (3) и (5) для мольного объема смешения ΔV_{12} гомологов из указанных двух рядов нетрудно получить

$$\Delta V_{12} = \frac{1}{2z_n} (a + 2bx_1 + cx_1^2) - \frac{2x_1}{z_1} g_{11}' - \frac{ax_2}{2z_2}, \quad (6)$$

где $a = g_{11}' + 2g_{12}' + g_{22}'$, $b = g_{11}' - g_{22}'$ и $c = g_{11}' - 2g_{12}' + g_{22}'$. Во избежание громоздких выражений в формулах (5) и (6) теми же символами x_1 и x_2 обозначены мольные доли первой и второй жидкости с длиной молекул z_1 и z_2 соответственно. Величины ΔV_1 , ΔV_2 и ΔV_{12} эквивалентны избыточным объемам V_1^e , V_2^e и V_{12}^e , так как для идеальной смеси полимергомологов изменение объема равно нулю [1]. Формулы (2) и (4) имеют несомненные преимущества перед формулой для избыточного объема бинарных смесей, полученной из принципа конгруэнтности [3]. Последняя включает эмпирические коэффициенты, которые меняются при переходе от одной пары гомологов к другой при заданных T и p . Это обстоятельство не только снижает предсказательную силу принципа конгруэнтности, но и делает практически неосуществимым обобщение его на многокомпонентные смеси, не говоря уже о смесях гомологов из гомоморфных рядов.

Из формул (2) и (4) следуют некоторые общие заключения о характере изменений объема при смешении гомологов в рассмотренном приближении. Величина

$$\frac{1}{z_n} - \frac{x_1}{z_1} - \frac{x_2}{z_2} = \frac{1}{z_n} \left[1 - (x_1 z_1 + x_2 z_2) \left(\frac{x_1}{z_1} + \frac{x_2}{z_2} \right) \right] \leq \frac{1}{z_n} [1 - (x_1 + x_2)^2] = 0$$

по неравенству Коши — Буняковского. Поэтому знак избыточного объема должен быть постоянным и обратным знаку параметров g_{11}' или $g_{11}' +$

$+2g_{12}' + g_{22}'$ при неизменных T и p во всем интервале состава. Экстремум кривой избыточного объема определяется выражением $x_1 = (z_2 - \sqrt{z_1 z_2}) / (z_2 - z_1) > 1/2$ при $z_1 < z_2$, т. е. сдвинут в сторону повышенной концентрации гомолога с короткими молекулами. Имеющийся экспериментальный материал по объему смешения n -алканов [4, 5], а также n -спиртов [6] подтверждает эти качественные выводы. Для формулы (6) элементарный анализ затруднен.

Перейдем к исследованию количественных закономерностей, следующих из полученных соотношений. Как видно из формул (2) и (4), в данном гомологическом ряду отношение $V_e / [(1/z_n) - (x_1/z_1) - (x_2/z_2)]$ должно оставаться постоянным для всех высших членов ряда. Это означает, что достаточно измерить объем смешения одной пары гомологов, чтобы получить возможность расчета избыточного объема других смесей, в том числе многокомпонентных. Приведенные в таблице результаты расчета g_{11}' из объема смешения n -октана с n -гексадеканом и n - nonана с n -тетракозаном при 51° [5] подтверждают справедливость этого вывода. Для средних величин g_{11}' в таблице указаны среднеквадратичные отклонения. Расчет из избыточного объема эквимольной смеси n -октан — n -гексадекан при 50° [4] дает значение g_{11}' , равное 8,66. Здесь погрешность не определена и составляет по приближенной оценке несколько процентов. Такие же результаты получаются и при обработке данных по V_1^e для других бинарных смесей высших n -алканов, начиная с n -гексана, при различных температурах [4, 5]. С ростом температуры g_{11}' увеличивается.

Возможность приложения теории для описания многокомпонентных смесей подтверждают данные по избыточному объему в тройной системе: растворы n -гексана в эквимольной смеси n -тридекана с n -nonадеканом [7]. Расчет g_{11}' этой системы при 25° дает величину $5,4 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, которая в пределах ошибки определения совпадает с величинами 5,8 и $5,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, найденными из избыточных объемов эквимольных смесей n -гексадекана с n -гексаном и n -гептаном при той же температуре [4]. Во всех этих расчетах за повторяющееся звено принята метиленовая группа CH_2 , за концевую группу — метильный радикал CH_3 .

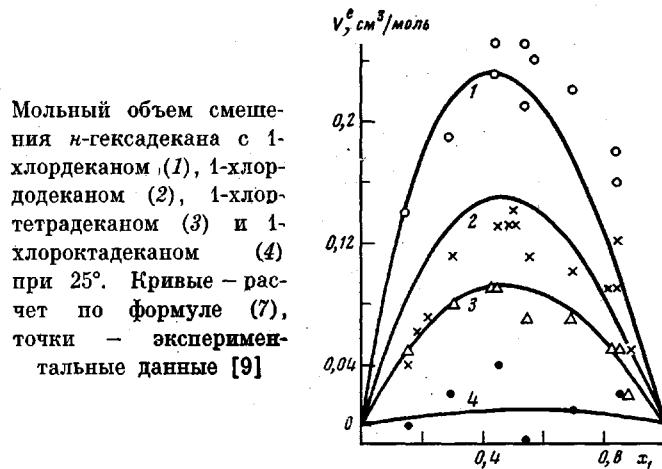
Аналогичные расчеты по формуле (4) из данных по объему смешения высших спиртов [6] показывают, что при переходе от смеси n -гексанол — n -октанол к смеси n -октанол — n -деканол отношение $-V_2^e / [(1/z_n) - (x_1/z_1) - (x_2/z_2)]$ увеличивается более чем в 2 раза, хотя и остается примерно постоянным при изменении состава каждой смеси. Учет следующего члена разложения свободной энергии Гиббса, как это сделано в работе [8] применительно к энталпии, не спасает положения. Отсюда ясно, что количественное описание смесей олигомеров полиметилена с сильно взаимодействующими полярными концевыми группами возможно только для

Результаты расчета параметра g_{11}' для смесей n -октана с n -гексадеканом и n -nonана с n -тетракозаном при 51°

z_n	$-V_1^e$	g_{11}'	z_n	$-V_1^e$	g_{11}'
	$\text{см}^3/\text{моль}$			$\text{см}^3/\text{моль}$	
$\text{C}_8\text{H}_{18} - \text{C}_{16}\text{H}_{34}$					$\text{C}_9\text{H}_{20} - \text{C}_{24}\text{H}_{50}$
7,337	0,242	8,37	9,63	0,370	8,43
8,318	0,321	8,51	11,62	0,456	8,51
8,675	0,320	8,19	12,84	0,447	8,26
8,692	0,333	8,51	14,23	0,437	8,52
9,446	0,336	8,45	15,54	0,382	8,29
9,369	0,332	8,37	15,87	0,377	8,47
9,98	0,329	8,62	18,48	0,242	8,52
10,20	0,314	8,43			
11,28	0,264	8,71			
12,37	0,170	8,51			
		$8,47 \pm 0,14$			$8,43 \pm 0,11$

более длинных цепей. Избыточная энталпия оказывается гораздо более чувствительной характеристикой нижнего предела. Так, для смесей *n*-алканов в этом случае согласие между теорией и экспериментом достигается, только начиная с *n*-тридекана [8]. Можно ожидать, что выражение для свободной энергии Гиббса смесей [1] также будет пригодно лишь для *n*-алканов с $z > 12$.

Для того чтобы найти избыточный объем смеси жидкостей из гомологичных рядов, не обязательно иметь значения отдельно для g_{11}' , g_{12}' и g_{22}' . Из формулы (6) следует, что при смешении двух соединений с одинаковой длиной цепных молекул ($z_1 = z_2 = z$) должно быть постоянным отношение $2zV_{12}^e/x_1x_2 = -c$. Величины g_{11}' и a для каждого из гомологических рядов определяются, как описано выше. Этих трех величин, очевидно,



достаточно для расчетов по формуле (6). Ее проверку выполним с использованием известных данных для смесей *n*-алканов с 1-хлоралканами при 25° [9]. Здесь концевая группа второго типа является радикалом CH_2Cl . Анализ данных для смесей *n*-гексадекана с 1-хлоргексадеканом [9] показывает, что отношение V_{12}^e/x_1x_2 действительно постоянно в пределах ошибки определения. Отсюда найдена величина $c = -5,2 \pm 1,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Среднее значение g_{11}' при 25° из приведенных выше величин для трех смесей *n*-алканов составляет $5,6 \pm 0,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. К сожалению, данные по объему смешения в ряду 1-хлоралканов отсутствуют. Поэтому величину $a = -6,8 \pm 1,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ определили из плотности этих соединений от 1-хлоротанана до 1-хлороктадекана, используя формулу (3), как это сделано в работе [2]. Все погрешности указаны с доверительной вероятностью 0,95. В результате для избыточного объема смеси *n*-алкана с 1-хлоралканом при 25° можно записать

$$V_{12}^e = \frac{1}{z_n}(-3,4 + 17,2x_1 - 2,6x_1^2) - \frac{11,2}{z_1}x_1 + \frac{3,4}{z_2}x_2, \quad (7)$$

где индексом 1 отмечены величины, относящиеся к алкану, а индексом 2 – к хлоралкану. По этой формуле рассчитаны объемы смешения *n*-гексадекана с различными хлоралканами и результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными [9]. Найдено, что для низших членов ряда вплоть до 1-хлоротанана расчетные величины систематически превышают экспериментальные. Начиная с 1-хлордекана (рисунок), теория согласуется с экспериментом в пределах разброса экспериментальных точек и погрешности расчета по формуле (7), которая достигает 20–30% в основном из-за больших ошибок в определении величины c .

Таким образом, эти данные также подтверждают возможность описания объемных характеристик жидких смесей полиметиленов с различными концевыми группами на основе представлений о квазирастворе. Однако применение формулы (6) к смесям *n*-деканола с *n*-деканом и *n*-гексадека-

ном [10] безуспешно. Поэтому, возвращаясь к результатам для смесей *n*-алканов, можно заключить, что нижний предел по длине цепных молекул, определяющий границы применимости концепции квазираствора [1], существенно зависит от природы концевых групп для одной и той же скелетной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 39.
2. Голубев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 252.
3. Huijmans J., Holleman Th. Advances Chem. Phys., 1969, v. 16, p. 223.
4. Desmyter A., Van der Waals J. H. Recueil trav. chim., 1958, v. 77, № 1, p. 53.
5. Holleman Th. Physica, 1963, v. 29, № 6, p. 585.
6. Pflug H. D., Benson G. C. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, № 2, p. 287.
7. Looi C. K., Mayhew C. J., Williamson A. G. J. Chem. Thermodynam. 1974, v. 6, № 12, p. 1171.
8. Голубев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 207.
9. Heric E. L., Coursey B. M. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, № 24, p. 3911.
10. Treszczanowicz A., Kiyohara O., Benson G. C. J. Chem. Thermodynam., 1981, v. 13, № 3, p. 253.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6.IV.1984

ANALYSIS OF QUASISOLUTION CONCEPT FOR POLYMERS FROM THE DATA ON THE MIXING VOLUME OF POLYMETHYLENE OLIGOMERS

Golubev V. M.

Summary

The dependences of the excessive volume on the composition of liquid mixtures of homologues from the same homological range and mixtures of homologues from homomorphic ranges have been derived. These dependences are quantitatively checked using known experimental data on the volume of mixing of higher linear alkanes, alkanoles and 1-chloralkanes. For rather long molecules the theory coincides with the experiment in limits of measuring errors. The lower length limit of coinciding with the quasisolution concept depends on the nature of end groups.