

УДК 541.64:536.7:535.5

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО ОЛИГОМЕРНОГО
ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА К ТОЛУОЛУ ПО ДАННЫМ РЭЛЕЕВСКОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА И СТАТИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ**

Коридзе Н. В., Тагер А. А., Андреева В. М.,
Адамова Л. В., Нефедов С. А.

Методом рэлеевского рассеяния света изучены общее рассеяние и степень деполяризации рассеянного света растворов олигодиметилсилоксана в толуоле во всей области концентраций. Исследована статическая изотермическая сорбция паров толуола на олигомере при 298 К. Рассчитаны концентрационные зависимости разностей химических потенциалов компонентов $\Delta\mu_i$ и энергия Гиббса смешения Δg^m олигомера с толуолом во всей области составов.

Теория рэлеевского рассеяния света, развитая Эйнштейном и Смолуховским для двухкомпонентных систем, устанавливает связь интенсивности рассеянного света на флуктуациях концентрации с термодинамической устойчивостью системы, выражаемой второй производной средней энергии Гиббса смешения по составу $\partial^2(\Delta g^m)/\partial x_2^2$. Для растворов низкомолекулярных жидкостей показано хорошее согласие величин избыточной энергии Гиббса g^m , рассчитанных на основании данных по рассеянию света на флуктуациях концентрации и по давлению пара над раствором [1, 2]. Для растворов полимеров возможность расчета термодинамических параметров сродства по данным светорассеяния была показана в двух работах [3, 4]; рассчитанные в области умеренно концентрированных растворов значения разностей химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ и параметра Флори – Хаггинса χ удовлетворительно совпадали с данными метода равновесного ультрацентрифугирования [3].

Задача настоящей работы – определение энергии Гиббса смешения полимера с растворителем во всей области составов методом рэлеевского рассеяния света и сопоставление полученных результатов с обычно применяемым для этой цели методом статической изотермической сорбции.

Исследовали олигодиметилсилоксан марки ПМС-100 с $\bar{M}_w=4000$.

Светорассеяние толуольных растворов ПМС во всей области составов измеряли с помощью нефелометра ФПС-3М; этalon калибровали по бензолу ($R_0=16,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$, $\lambda=546 \text{ нм}$) [5]. Определяли относительный коэффициент общего рассеяния R_0 и степень деполяризации рассеянного света Δ_u под углом 90° для неполяризованного падающего света ($\lambda=546 \text{ нм}$) при 298 К. Показатели преломления n растворов измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23 для зеленого света из спектра ртутной лампы. Для опытов по светорассеянию олигомерный ПМС обессыпывали центрифугированием в течение 3 ч при $1,7 \cdot 10^4 \text{ об}/\text{мин}$; качество очистки контролировали по отсутствию асимметрии индикаторы светорассеяния. Растворы готовили непосредственно в кювете для измерения светорассеяния разбавлением очищенного ПМС обессыпленным толуолом; состав выражали в весовых долях олигомера ω_2 .

Изотермическую сорбцию толуола на ПМС при 298 К изучали весовым методом в области относительного давления пара растворителя p/p_s от 0,07 до 0,92, используя кварцевые спиральные весы с чувствительностью $3,6 \cdot 10^2 \text{ м}/\text{кг}$. Давление пара толуола измеряли с помощью оптического манометра ОМ-2 с ценой деления 0,02 Па.

Расчеты параметров термодинамического сродства из данных по светорассеянию и статической сорбции проводили по составленной программе на языке ФОРТРАН-IV с помощью ЭВМ.

При измерении светорассеяния максимальная суммарная погрешность [6] в определении R_0 и Δ_u не превышала 3,6 и 9,4% соответственно, а при расчете величины $\partial^2(\Delta g^m)/\partial\omega_2^2 - 11\%$. В сорбционных опытах погрешность при измерении p/p_s не превышала 2,5%, а при расчете величины $\Delta\mu_1 - 4\%$.

Рис. 1. Концентрационная зависимость общего рассеяния света R_0 (1), степени деполяризации Δ_u (2) и рассчитанного по уравнению (1) рассеяния на флюктуациях концентрации R_k (3) растворов ПМС в толуоле при 298 К

Рис. 2. Концентрационная зависимость $\partial^2(\Delta g^m)/\partial \omega_2^2$ растворов ПМС в толуоле при 298 К, определенная методом светорассеяния; максимальная погрешность измерений показана штрихпунктиром

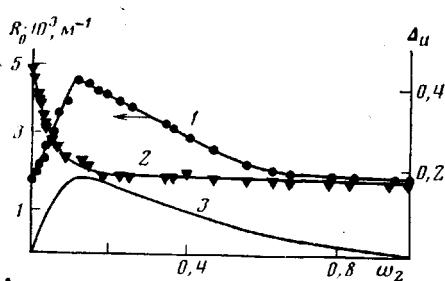


Рис. 1

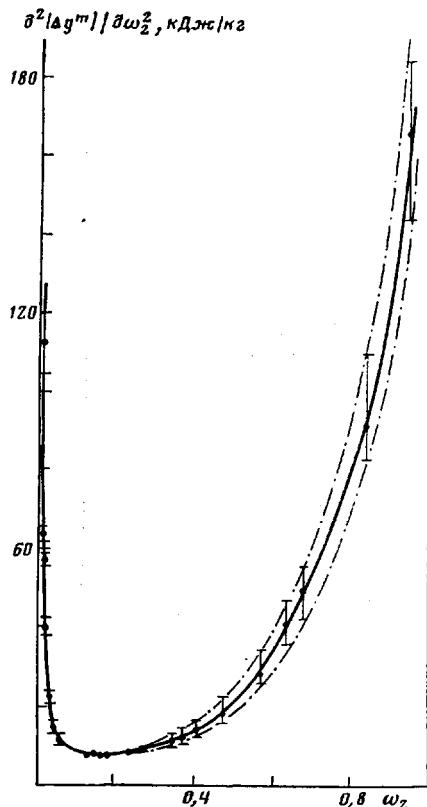


Рис. 2

На рис. 1 для растворов ПМС в толуоле представлены концентрационные зависимости общего рассеяния R_0 , степени деполяризации рассеянного света Δ_u и рассеяния на флюктуациях концентрации R_k , рассчитанного по уравнению [5]

$$R_k = R_0 \left(1 - \frac{13}{6} \cdot \frac{\Delta_{u1}}{1 + \Delta_{u1}} \right) - R_1 \left(1 - \frac{13}{6} \cdot \frac{\Delta_{u1}}{1 + \Delta_{u1}} \right) (1 - \omega_2) - \\ - R_2 \left(1 - \frac{13}{6} \cdot \frac{\Delta_{u2}}{1 + \Delta_{u2}} \right) \omega_2, \quad (1)$$

где R_1 , R_2 — коэффициенты общего рассеяния света компонентов; Δ_{u1} , Δ_{u2} — степени деполяризации рассеянного света толуола и ПМС соответственно. Из рисунка видно, что кривые $R_0=f(\omega_2)$ и $R_k=f(\omega_2)$ экстремальны, максимумы смещены в область разбавленных растворов ($\omega_2^{\text{макс}}=0,13$). Аналогичные зависимости избыточного светорассеяния были получены для растворов ПС в ряде растворителей [7—9]. Экстремальные изменения R_0 с составом наблюдаются также для смесей низкомолекулярных жидкостей, компоненты которых значительно различаются размерами молекул [10]. В исследуемой системе ПМС — толуол основной вклад в общее рассеяние вносит R_k , что свидетельствует о значительных флюктуациях концентрации в области экстремума.

Степень деполяризации рассеянного света раствора уменьшается в области составов от чистого толуола до $\omega_2^{\text{макс}}$ и далее остается практически постоянной. Аналогичные изменения Δ_u для смесей бензол — метanol, хлорбензол — метanol обнаружены в работе [11]. Наблюдаемая картина в том и другом случае связана с большой разницей Δ_u смешивающихся компонентов. В области концентрированных растворов введение толуола в ПМС существенно не меняет оптическую анизотропию системы, и Δ_u остается постоянной вплоть до $\omega_2^{\text{макс}}$; в области разбавленных растворов

Рис. 3. Изотерма сорбции паров толуола на ПМС при 298 К. x – равновесное количество паров сорбата, поглощенного навеской олигомера t

Рис. 4. Концентрационная зависимость Δg^m (1, 1'), $\Delta \mu_1$ (2, 2') и $\Delta \mu_2$ (3, 3') растворов ПМС в толуоле при 298 К, рассчитанная по данным светодарсения (1–3) и сорбции (1'–3')

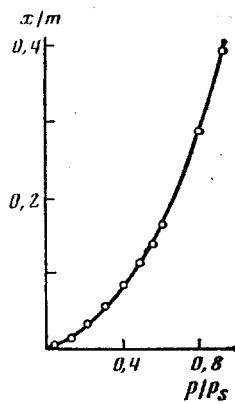


Рис. 3

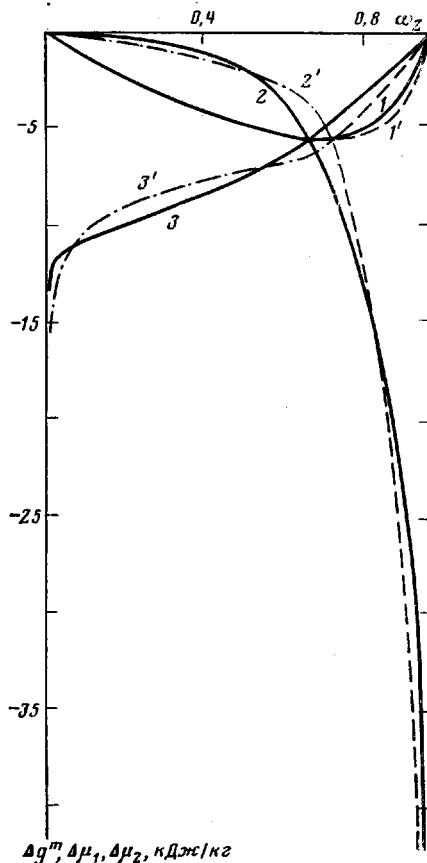


Рис. 4

основной вклад вносит анизотропный толуол, что и приводит к резкому возрастанию Δ_u с разбавлением. На основании данных рис. 1 были рассчитаны вторые производные энергии Гиббса смешения по составу по уравнению [1]

$$\frac{\partial^2(\Delta g^m)}{\partial \omega_2^2} = \frac{\pi^2 R T}{2\lambda^4 N_A} \left(2n \cdot \frac{\partial n}{\partial \omega_2} \right)^2 \left(\frac{9n^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \right)^2 \cdot V \cdot \frac{1}{R_k}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; λ – длина волны падающего света; N_A – число Авогадро; v – удельный объем раствора, рассчитанный по аддитивной схеме.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость $\partial^2(\Delta g^m)/\partial \omega_2^2$. Видно, что значения производной во всей области составов положительны, ветви кривой уходят в $+\infty$, а положение минимума по оси составов соответствует максимуму кривой R_k . Погрешность в определении $\partial^2(\Delta g^m)/\partial \omega_2^2$ в области концентрированных растворов возрастает, что обусловлено малыми значениями R_k , стремящимися к 0 при $\omega_2 \rightarrow 1$. Аналогичные кривые получены по данным о рассеянии света умеренно концентрированными растворами полимеров в работах [3, 4].

Используя соотношение [12]

$$\frac{\partial^2(\Delta g^m)}{\partial \omega_2^2} = - \frac{1}{\omega_2} \cdot \frac{\partial(\Delta \mu_1)}{\partial \omega_2} \quad (3)$$

из площади под кривой $\omega_2 \partial^2(\Delta g^m)/\partial \omega_2^2 = f(\omega_2)$ по формуле Симпсона [13] рассчитывали значения $\Delta \mu_1$; разность химического потенциала олигомера

$\Delta\mu_2$ определяли по уравнению Гиббса – Дюгема [14]

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1^0} \frac{\omega_1}{\omega_2} d(\Delta\mu_1), \quad (4)$$

а из соотношения

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (5)$$

рассчитывали энергию Гиббса смешения полимера с растворителем.

Данные по статической сорбции паров толуола на ПМС приведены на рис. 3. Изотерма сорбции имеет вид кривой, вогнутой к оси ординат во всей области p/p_s , характерной для эластомеров [14]. На основании этих данных рассчитывали величины $\Delta\mu_1$ для области составов от 0,98 до 0,70 весовой доли ПМС по уравнению [14]

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p/p_s. \quad (6)$$

Для области меньших концентраций значения $\Delta\mu_1$ рассчитывали путем интерполяции по схеме Эйткена [15], которую проводили на ЭВМ по составленной нами программе.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ и Δg^m растворов ПМС в толуоле, рассчитанные по уравнениям (4)–(6) на основании данных светорассеяния и сорбции. В обоих случаях зависимость Δg^m выражается кривой с минимумом, лежащей в отрицательной области; значения $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ уменьшаются от 0 до $-\infty$, и кривые пересекаются в точке минимума кривой Δg^m , что находится в соответствии с законами термодинамики [12]. Эти результаты показывают, что, располагая экспериментальными данными по изотермической сорбции пара низкомолекулярной жидкости на полимере в сравнительно узкой области концентраций, можно рассчитать параметры термодинамического сродства во всей области концентраций. Кривые $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ и $\Delta g^m = f(\omega_2)$, полученные по данным сорбционного метода, в пределах погрешностей опыта и расчета совпадают с данными метода светорассеяния. Эти результаты свидетельствуют о целесообразности использования данных по светорассеянию растворами полимеров для расчета параметров термодинамического сродства компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
2. Coumo D. J. Markor E. L. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 502, p. 1726.
3. Scholtz T. G. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 7, p. 1063.
4. Андреева В. М., Тагер А. А., Фомина И. С., Замараева О. Л. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 286.
5. Шахаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963. 281 с.
6. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Изд-во стандартов, 1978. 10 с.
7. Debye P., Bueche A. M. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 7, p. 1423.
8. Тагер А. А., Андреева В. М., Евсина Е. М. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1901.
9. Tager A. A., Andreeva V. M. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 16, № 5, p. 1145.
10. Рощина Г. П. В кн.: Критические явления и флюктуации в растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 109.
11. Шахаронов М. И., Шленкина Н. Г. Журн. физ. химии, 1954, т. 28, № 11, с. 1910.
12. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика/Пер. с англ. под ред. Михайлова В. А. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
13. Бронштейн И. Н., Семенджиев К. А. Справочник по математике. 10-е изд. стереотипное. М.: Физматгиз, 1962, с. 391.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978. 544 с.
15. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, т. 1, с. 55.

**THERMODYNAMIC AFFINITY OF OLIGOMER DIMETHYL SILOXANE
TO TOLUENE FROM THE DATA OF RAYLEIGH LIGHT SCATTERING
AND STATIC SORPTION**

**Koridze N. V., Tager A. A., Andreeva V. M., Adamova L. V.,
Nefedov S. A.**

S u m m a r y

The total scattering and degree of depolarization of scattered light of solutions of oligodimethyl siloxane in toluene have been studied by Rayleigh light scattering method in the all range of concentrations. Static isothermal sorption of toluene vapors on oligomer was studied at 298 K. The concentrational dependences of differences of chemical potentials of components $\Delta\mu_i$, Gibbs energy of mixing Δg^m of the oligomer with toluene were calculated for the all range of compositions.