

УДК 541.64:536.7

ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ И В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ямпольский Ю. П., Калюжный Н. Э.

Методом обращенной газовой хроматографии определены избыточные функции смешения углеводородов различного строения и первичных спиртов в стеклообразном поливинилтриметилсилане, а также углеводородов в НК и ПДМС. Экзотермичность смешения, высокие энтропийные эффекты и резкая зависимость избыточных функций смешения от мольного объема сорбата в стеклообразных полимерах указывают на аналогии термодинамики сорбции в стеклообразных полимерах и растворения в ассоциированных жидкостях.

Исследования методом обращенной газовой хроматографии стеклообразных полимеров [1, 2] свидетельствовали о возможности изучения этим методом термодинамики объемной сорбции в полимерных стеклах при условии, что коэффициенты диффузии в полимерах достаточно велики. В настоящей работе представлены данные об избыточных функциях смешения в стеклообразном поливинилтриметилсилане (ПВТМС) и для сравнения в каучуках — ПДМС и НК, причем результаты сравниваются с данными о термодинамике растворения в низкомолекулярных растворителях.

Были изучены ПВТМС с $M=1 \cdot 10^6$, НК типа «смокед-шифт» с $M=2 \cdot 10^6$ и ПДМС марки СКТ с $M=0,7 \cdot 10^6$. Методика эксперимента, а также детали расчетов коэффициентов активности при бесконечном разбавлении и избыточных энтропий ΔS_m^* и энталпий ΔH_m смешения описаны ранее [2]. При измерениях использованы колонки: ПВТМС — содержание полимера 7–21% на Хромосорбе W , длина 1–2 м, НК — содержание полимера 3–6% на Хромосорбе W , длина 1–2 м, ПДМС — содержание полимера 18% на Хроматоне N , длина 4,5 м.

Избыточные функции смешения при 25–170° представлены на рис. 1. Сопоставление энталпийных и энтропийных $-T\Delta S_m^*$ вкладов в свободную энергию смешения ΔG_m в стеклообразном ПВТМС показывает, что для хороших растворителей (алканов, циклогексана, бензола) величина ΔG_m определяется энтропийным вкладом. Для плохих растворителей (спирты) более существенны энталпийные вклады. Энтропийные вклады опреде-

Термодинамические параметры смешения в НК и ПДМС (25–80°)

Сорбат	V_b , см ³ /моль	ΔG_m^*	ΔH_m	$-T\Delta S_m^*$	ΔS_m , Дж/моль·град
		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль·град
Натуральный каучук					
н-Бутан	96	5,4	$-0,6 \pm 1,7$	6,1	$-18,3 \pm 5,0$
н-Пентан	118	5,4	$-2,9 \pm 1,6$	8,7	$-26,0 \pm 1,6$
н-Гексан	141	5,0	$0,8 \pm 0,8$	4,0	$-12,2 \pm 2,5$
н-Гептан	162	4,6	$0,4 \pm 0,8$	4,8	$-15,1 \pm 3,3$
н-Октан	190	4,2	$-2,8 \pm 0,7$	6,9	$-21,0 \pm 1,7$
Полидиметилсилоксан					
Пропан	75	5,9	$-0,8 \pm 0,4$	6,7	$-20,1 \pm 1,3$
Пропилен	68	5,4	$-0,4 \pm 0,7$	5,9	$-18,0 \pm 1,7$
Аллен	61	6,3	$0,8 \pm 1,3$	5,4	$-16,3 \pm 3,8$
Пропин	60	5,9	$2,5 \pm 1,3$	3,4	$-10,1 \pm 3,7$

* При 330 к.

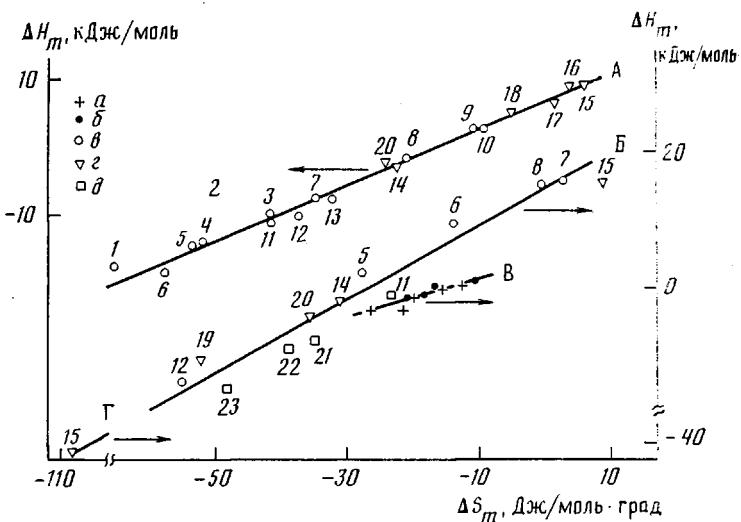


Рис. 1. Корреляция избыточных энталпий ΔH_m и энтропий ΔS_m смешения в стеклообразных (А, Б, Г) и высокоэластических (В) полимерах: А – ПВТМС (настоящая работа), Б – полисульфон [1], В – каучуки (настоящая работа), Г – поли-(N-изопропилакриламид) [4]. а – ПДМС, б – НК (настоящая работа). Сорбаты: ε – углеводороды, ε – спирты, δ – хлорпроизводные, 1 – C_3H_6 , 2 – C_3H_4 , 3 – C_3H_8 , 4 – $n-C_4H_{10}$, 5 – $n-C_5H_{12}$, 6 – $n-C_6H_{14}$, 7 – $n-C_7H_{16}$, 8 – $n-C_8H_{18}$, 9 – $n-C_9H_{20}$, 10 – $n-C_{10}H_{22}$, 11 – C_6H_6 , 12 – $C_6H_5CH_3$, 13 – циклогексан, 14 – $n-C_3H_7OH$, 15 – $n-C_4H_9OH$, 16 – $n-C_5H_{11}OH$, 17 – $n-C_6H_{13}OH$, 18 – $n-C_8H_{18}OH$, 19 – CH_3OH , 20 – C_2H_5OH , 21 – $CHCl_3$, 22 – $C_2H_4Cl_2$, 23 – CH_2Cl_2

ляют ΔG_m хороших растворителей и в каучуках (таблица, работа [3]). Преобладание энталпийных вкладов в ΔG_m для систем «спирты – ПВТМС» позволяет отнести их к регулярным растворам. В то же время для систем углеводород – ПВТМС выполнение неравенства $|\Delta H_m| < < T |\Delta S_m|$ не позволяет считать их атермальными, так как абсолютные значения ΔH_m велики.

Сопоставление результатов, представленных на рис. 1 для ПВТМС и других изученных [1, 4] стеклообразных полимеров, с многочисленными результатами исследования термодинамики сорбции в полимерах выше температур стеклования [3, 5] позволяет выявить ряд особенностей сорбции в стеклообразных полимерах.

1. Высокая экзотермичность смешения. В полимерных стеклах, особенно для хороших растворителей, избыточные энталпии смешения отрицательны и по абсолютной величине могут достигать значений -20 кДж/моль. Для полимеров выше T_c процесс смешения либо атермический (растворители), либо заметно эндотермический [3, 5].

2. Значительные отрицательные энтропии смешения. Для стеклообразных полимеров значения ΔS_m особенно в случае хороших растворителей достигают значений от -40 до -100 Дж/моль. Для высокоэластических полимеров ΔS_m не превышают по абсолютной величине значений -25 Дж/моль·град.

3. Для сорбции в стеклообразном ПВТМС характерен более широкий диапазон изменения избыточных функций смешения по сравнению с высокоэластическими полимерами [3, 5]. Так, для НК ΔH_m варьируются в пределах $3,8$ кДж/моль, ΔS_m – в пределах 14 Дж/моль·град для *n*-алканов C_4 – C_8 , тогда как для тех же сорбатов в стеклообразном ПВТМС соответствующие значения 14 кДж/моль и 50 Дж/моль·град.

4. В стеклообразном ПВТМС наблюдается немонотонное изменение ΔH_m и ΔS_m при движении вдоль гомологического ряда *n*-алканов, что не имеет места выше T_c [3, 5].

Чтобы получить указания на то, с какими особенностями структуры полимеров выше и ниже температуры стеклования могут быть связаны наблюдающиеся различия, сопоставим данные о термодинамике сорбции в полимерах с данными термодинамики растворов,

Основываясь на современных представлениях о строении жидкого состояния и растворов [6, 7], различные растворители можно грубо разделить на два класса. К одному из них относятся жидкости более или менее упорядоченной структуры, молекулы которых склонны к образованию ассоциатов (вода, низшие спирты, нитрилы). Типичные представители другого класса – простые жидкости, углеводороды, особенно разветвленные. Для ассоциированных жидкостей, и прежде всего воды, характерны большие отрицательные энтропии и энталпии смешения (сольватации) или растворения. Наоборот, неассоциированным растворителям (углеводородам) свойственны атермическая или слабо эндотермическая сольватация и существенно меньшие энтропийные эффекты [8]. Таким образом, прослеживается сходство стеклообразных полимеров и структурированных жидкостей, с одной стороны, и высокомолекулярных полимеров и неупорядоченных жидкостей, с другой.

Особенно интересно проследить, как меняется ΔH_m или линейно связанная с ней (рис. 1) величина ΔS_m при изменении характерного размера (например, мольного объема) в таких рядах сорбатов, как инертные газы, гомологи и т. д. На рис. 2 показано влияние мольного объема V_b (при температуре кипения) [9] на избыточные энтропии смешения в ПВТМС, а также для растворов инертных газов, углеводородов, спиртов в воде и других растворителях. Для растворов газов в низкомолекулярных растворителях энтропии смешения находили через энтропии растворения и теплоты парообразования при T_b .

Для каучуков в пределах экспериментального разброса значения ΔS_m не зависят от мольного объема углеводорода (таблица). Для систем углеводороды – ПВТМС наблюдается отчетливая зависимость с минимумом. При этом для алканов $C_3–C_7$, сорбированных в ПВТМС, характерна гораздо большая заторможенность движений по сравнению с сорбией тех же углеводородов в каучуках. В то же время для алканов $\geq C_8$ значения примерно такие же, как в каучуках. Для циклических углеводородов при том же мольном объеме значения ΔS_m менее отрицательны по сравнению с *n*-алканами, кроме того возрастание ΔS_m начинается при меньших значениях V_b . Для первичных спиртов наблюдается резкое изменение избыточных функций смешения при переходе от спиртов $C_2–C_3$ к высшим: для первых процесс смешения практически атермален, а $\Delta S_m \approx -25$ Дж/моль·град, для высших спиртов смешение эндотермично с положительными ΔS_m .

Резкое снижение значений ΔS_m с ростом мольного объема сорбата и большие отрицательные избыточные энтропии смешения наблюдаются и для водных растворов газов, углеводородов, спиртов. Известно, что эти особенности термодинамики сорбции в воде и отчасти в других ассоциированных средах связывают с клатратным механизмом растворения, сольвофобным эффектом и преобладанием в этих растворителях растворов внедрения, т. е. сорбией растворенных молекул во внутриассоциатных пустотах [7]. Чем ближе мольный объем сорбата к объему внутриассоциатной ячейки, тем более заторможено поступательное, вращательное, а возможно, и колебательное движение молекул сорбата, тем больше по абсолютной величине отрицательные значения ΔS_m . Начиная с некоторого размера молекул сорбата, образование растворов внедрения становится невозможным, и механизм растворения должен измениться.

Растворы в неупорядоченных и неассоциированных жидкостях, близкие к атермальным, характеризуются слабой зависимостью избыточных функций смешения от мольного объема сорбата (рис. 2).

Таким образом, между термодинамикой сорбции в полимерах и термодинамикой растворов действительно выявляются определенные аналогии: поведение стеклообразных полимеров во многом напоминает ассоциированные или структурированные жидкости, тогда как полимеры выше температуры стеклования имеют много общего с атермальными или близкими к ним по свойствам растворам.

В основе этих аналогий лежит факт, что как в стеклообразных полимерах, так и в ассоциированных жидкостях растворенный газ находится в

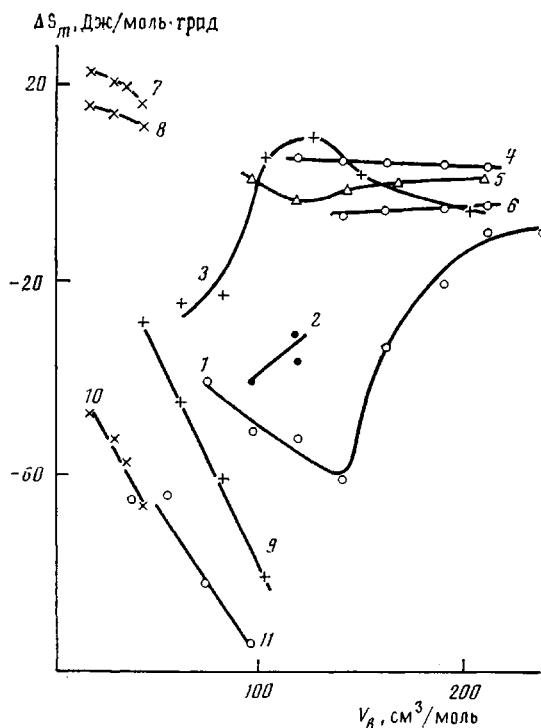


Рис. 2. Влияние мольного объема сорбата V_b на избыточную энтропию смешения ΔS_m : 1 – ПВТМС – π -алканы, 2 – ПВТМС – циклические углеводороды, 3 – ПВТМС – первичные спирты (настоящая работа), 4 – сквалан – π -алканы [10], 5 – ацетонитрил – алкилбензолы [11], 6 – бензохинолин – π -алканы [10], 7 – бензол – инертные газы [8], 8 – гексан – инертные газы [8], 9 – вода – первичные спирты [12], 10 – вода – инертные газы [8], 11 – вода – π -алканы [12]

двух различных состояниях – конденсированном и газоподобном. Применительно к стеклообразным полимерам это утверждение соответствует центральному предположению модели двойной сорбции [13]. Оно активно используется и при разработке моделей водных растворов электролитов и неэлектролитов [7]. Элементы неравновесного свободного объема в стеклообразных полимерах, в которых осуществляется лэнгмюровская сорбция газа, являются аналогами внутриассоциатных ячеек структурированной жидкости. Для центров обоих типов характерно насыщение сорбции. Соответственно растворимость в межассоциатных пустотах растворителя эквивалентна «популяции Генри» модели двойной сорбции. В полимерах выше температуры стеклования это состояние сорбированного газа является единственным.

Наблюдаемая для ПВТМС экстремальная зависимость ΔS_m от V_b вероятно связана с изменением механизма сорбции, а именно с переходом от растворов внедрения к растворам замещения при переходе от низших алканов к алканам C_8-C_{10} . По-видимому, размер элемента неравновесного свободного объема в ПВТМС сравним с размерами молекул π -гексана или π -гептана. Этот вывод согласуется со сделанной ранее оценкой размера полости в ПВТМС методом спинового зонда [14].

Данная выше трактовка согласуется и с найденными значениями избыточных функций смешения этанола и пропанола в ПВТМС. Известно, что низшие спирты представляют собой смесь индивидуальных молекул и димеров [15]. Если предположить, что этанол и пропанол сорбируются в виде димеров, их размеры должны быть сопоставимы с размерами элемента неравновесного свободного объема в ПВТМС, чтобы имело место образование растворов внедрения. В димере спирта гидрофильность подавлена, так что его функции смешения могут приближаться к значениям, характер-

ным для сорбции углеводорода соответствующего мольного объема (т. е. C_6-C_8). Для высших спиртов, димеры которых должны иметь большие размеры, наблюдающиеся эндотермичность смешения и слабые энтропийные эффекты позволяют предположить, что они сорбируются преимущественно в виде индивидуальных молекул и не локализуются в лэнгмировских центрах, как и углеводороды C_9-C_{10} .

Авторы благодарят С. Г. Дургарьяна за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dangayach K. C. B., Bonner D. C.* // *Polymer Engng Sci.* 1980. V. 20. P. 59.
2. *Yampolskii Yu. P., Durgarjan S. G., Kalyuzhnyi N. E.* // *J. Chromatogr.* 1984. V. 286. № 1. P. 97.
3. *Di Paola-Baranyi G., Braun J.-M., Gillet J. E.* // *Macromolecules.* 1978. V. 11. № 1. P. 224.
4. *Braun J.-M., Guillet J. S.* // *Macromolecules.* 1976. V. 9. № 2. P. 340.
5. *Braun J.-M., Guillet J. E.* // *Advances Polymer Sci.* V. 21. N. Y., 1976. P. 108.
6. *Смирнова Н. А.* // *Физическая химия. Современные проблемы*/Под ред. Колотыркина Я. М. М., 1984.
7. *Крестов Г. А.* // *Проблемы сольватации и комплексообразования.* Иваново, 1978. С. 18.
8. *Clever H. L. Solubility Data Series.* V. 1, 2, 4. Oxford, 1979.
9. *Риð Р., Шерер Þ. Свойства газов и жидкостей.* М., 1971. 702 с.
10. *Desty D. H., Swanton W. T.* // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. № 5. P. 766.
11. *Ли И. Ф., Семенов Л. В., Гайле А. А., Пульцин М. Н.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 10. С. 2435.
12. *Clausson W. F., Polglase M. F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. № 19. P. 4817.
13. *Koros W. J., Paul D. R.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1978. V. 16. № 11. P. 1947.
14. *Ямпольский Ю. П., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.* // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 249. № 1. С. 150.
15. *Wilson L., Bicca de Alencastro R., Sandorfy C.* // *Canad. J. Chem.* 1985. V. 63. № 1. P. 40.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
8.V.1986

EXCESSIVE MIXING FUNCTIONS IN POLYMERS AND LOW-MOLECULAR SOLVENTS

Yampol'skii Yu. P., Kalyuzhnyi N. E.

Summary

The excessive mixing functions of hydrocarbons of various structure and primary alcohols in glassy polyvinyl trimethylsilane and hydrocarbons in natural rubber and PDMS have been determined by reversed gas chromatography method. Exothermal character of mixing, high entropy effects and sharp dependence of excessive mixing functions on the sorbate molar volume in glassy polymers point out analogies in thermodynamics of sorption in glassy polymers and of dissolution in associated liquids.