

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. А. П. Сафонов, А. А. Тагер

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ВЕРХНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРОВ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Получены фазовые диаграммы и проведено калориметрическое исследование растворов четырех стеклообразных полимеров, обладающих ВКТР: поли-1-винилциазол – толуол, ПС – циклогексан, ПС – декалин, ПВА – тетрахлорметан. Во всех случаях растворение сопровождается выделением тепла, при этом знак кривизны концентрационной зависимости энталпии смешения изменяется с составом. В области составов, отвечающих ВКТР, вторая производная энталпии смешения по составу отрицательна, т. е. наблюдается термодинамический критерий ВКТР. Предложен метод расчета энталпии смешения стеклообразных полимеров с растворителем, основанный на статистической модели UNIQUAC, который позволяет разделить вклад, обязаный взаимодействию полимера и растворителя, и вклад, обусловленный рыхлой исходной структурой стеклообразного полимера. Показано, что «структурный» вклад отрицателен, а вклад взаимодействий положителен и именно он определяет наличие ВКТР в исследованных системах.

Для систем жидкость – жидкость одним из существенных критериев типа критической температуры растворения, выведенных Пригожиным и Дефеем [1], является знак второй производной энталпии смешения по составу. Так, для систем с ВКТР в окрестности критической точки вторая производная энталпии смешения по составу отрицательна $\left(\frac{\partial^2 \Delta h^m}{\partial x_2^2} < 0\right)$, а для систем с НКТР она положительна $\left(\frac{\partial^2 \Delta h^m}{\partial x_2^2} > 0\right)$. Эти условия связывают тип критической температуры с кривизной линии $\Delta h^m = f(x_2)$, где Δh^m – средняя энталпия смешения раствора, x_2 – мольная доля второго компонента. В случае ВКТР кривая $\Delta h^m(x_2)$ обращена выпуклостью вверх (рис. 1, кривая 1), энталпия раствора больше суммы энталпий компонентов, и раствор образуется с поглощением тепла, т. е. эндотермически $H^e > 0$. В случае НКТР кривая $\Delta h^m(x_2)$ обращена выпуклостью вниз (рис. 1, кривая 2), энталпия раствора меньше суммы энталпий компонентов и раствор образуется экзотермически $H^e < 0$. Таким образом, ВКТР может наблюдаться для эндотермических систем, а НКТР для экзотермических, причем «...эти предположения оправдываются во всех исследованных до сих пор случаях» [1].

Это действительно так для смесей низкомолекулярных жидкостей [2, 3]. В то же время для систем полимер – растворитель с ВКТР и НКТР анализ кривизны концентрационной зависимости Δh^m в литературе отсутствует. При этом для ряда растворов стеклообразных полимеров, обладающих ВКТР, наблюдается не эндо-, а экзотермическое смешение [4, 5], что противоречит приведенным выше положениям.

Цель настоящей работы – выяснить возможность применения критериев Пригожина к растворам стеклообразных полимеров, обладающих ВКТР, для чего было проведено детальное изучение концентрационной зависимости Δh^m в этих системах.

Объектами исследования служили системы ПС–циклогексан, ПС–декалин, поли-1-винилциазол (ПВП) – толуол, ПВА – тетрахлорметан. Образцы ПС, ПВП, ПВА с $M=2 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^4$, $3 \cdot 10^5$ соответственно предварительно высушивали до постоянного

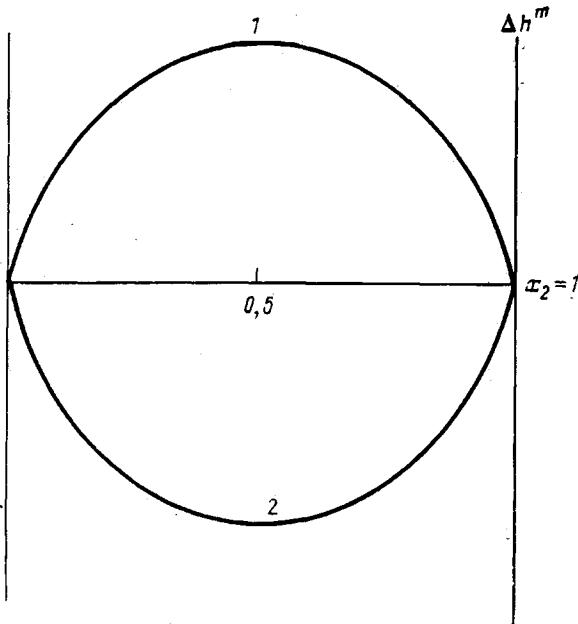


Рис. 1. Схематический вид концентрационной зависимости средней энталпии смешения для систем с ВКТР (1) и НКТР (2) [1]

веса при остаточном давлении ~ 100 Па. Рентгенографически было показано, что все полимеры имели аморфную структуру.

Использованные растворители очищали по стандартным методикам [6]. Контроль чистоты осуществляли по температуре кипения и показателю преломления. Использованный в работе декалин содержал 24% цис- и 76% транс-изомера.

Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель получали методом точек помутнения и рефрактометрическим методом [7], основанным на определении точки перегиба температурной зависимости показателя преломления раствора. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^{-3}$ К/с.

Энталпии растворения полимеров в большом количестве растворителя $\Delta H_{\text{раст}}$ измеряли на калориметре типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,032 В/Вт и объемом рабочих камер 10 см³. Энталпии разбавления $\Delta H_{\text{раз}}$ заранее приготовленных растворов с заданной массовой долей полимера ω_2 измеряли на калориметре МИД-200 типа Кальве с чувствительностью ячеек 0,22 В/Вт и объемом рабочих камер 100 см³. Относительная погрешность измерений $<2\%$. Значения средней удельной энталпии смешения полимеров с растворителем рассчитывали по формуле [8]

$$\Delta h^m = \omega_2(\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{раз}}) \quad (1)$$

Из рис. 2 видно, что фазовые диаграммы для всех систем представляют собой бинодали с ВКТР, которые равны для систем ПС – циклогексан 306 К [9], ПВП – толуол 307 К, ПС – декалин 279 К, ПВА – тетрахлорметан 300 К. Выше бинодалей находится область гомогенных растворов, ниже – область существования двух жидких фаз.

Термохимические измерения проводили в гомогенной области для систем С – циклогексан, ПВП – толуол, ПВА – тетрахлорметан при температуре, близкой к ВКТР, для системы ПС – декалин – при 308 К.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости энталпий разбавления для изученных систем при указанных выше температурах. Видно, что во всех случаях энталпии растворения чистых полимеров и энталпии разбавления растворов с массовой долей полимера $\omega_2 \geq 0,9$ отрицательны. Энталпии разбавления растворов с $\omega_2 \leq 0,9$ положительны.

На основании данных рис. 3 по формуле (1) рассчитывали значения Δh^m во всей области составов, которые представлены на рис. 4. Видно, что растворение всех изученных полимеров сопровождается экзотермическим эффектом, при этом знак кривизны зависимости $\Delta h^m(\omega_2)$ изменяется с составом. В области с $\omega_2 \geq 0,7$ зависимость выражается выпуклой кривой, а в области с $\omega_2 \leq 0,5$ – вогнутой. Следовательно, в области концентраций,

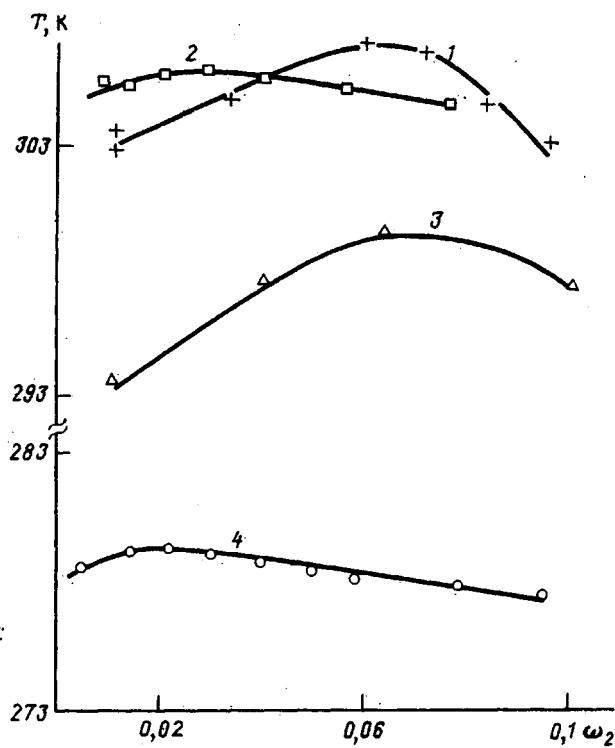


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем ПВП – толуол (1), ПС – циклогексан (2) [9], ПВА – тетрахлорметан (3), ПС – декалин (4)

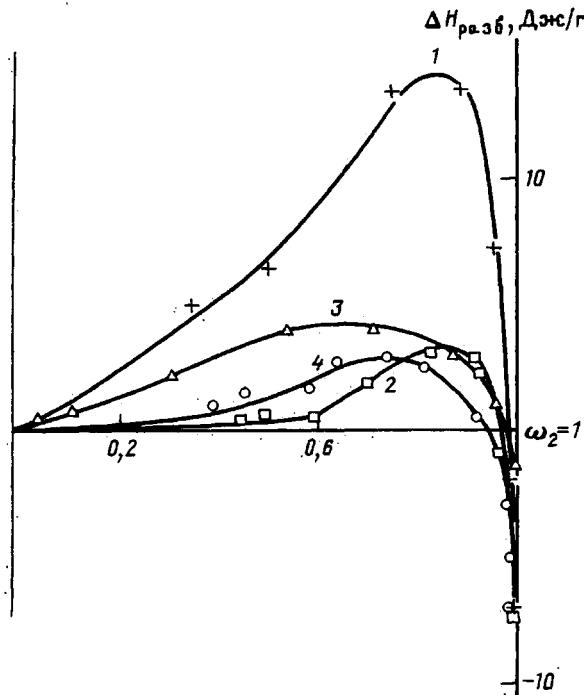


Рис. 3. Концентрационные зависимости энталпий разбавления для систем ПВП – толуол, 307 К (1), ПС – циклогексан, 306 К (2), ПВА – тетрахлорметан, 300 К (3), ПС – декалин, 308 К (4)

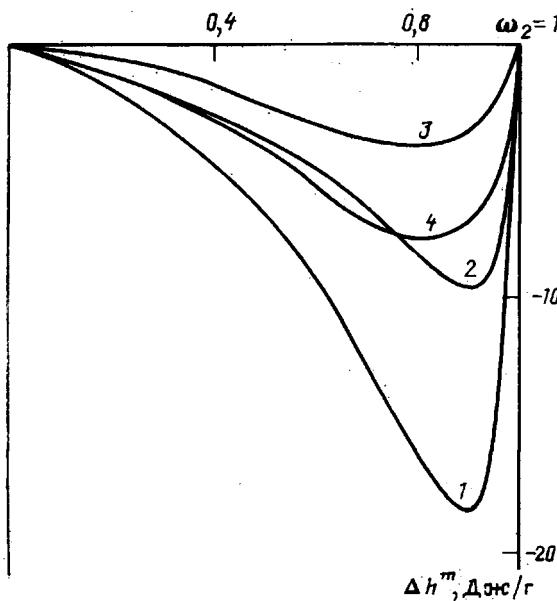


Рис. 4. Концентрационные зависимости средних удельных энталпий смешения для систем ПВП – толуол (1), ПС – циклогексан (2), ПВА – тетрахлорметан (3), ПС – декалин (4)

отвечающих фазовому разделению, $\frac{\partial^2 \Delta h^m}{\partial \omega_2^2} < 0$, т. е. соблюдается критерий ВКТР.

Такого рода кривые $\Delta h^m(\omega_2)$ с вогнутыми участками наблюдали и ранее для растворов других стеклообразных полимеров с ВКТР: ПС – циклогексан и ПС – циклогексен при 298 К [4], трикарбонилат целлюлозы – циклогексанол при 341 и 354 К [4], т. е. это достаточно общее явление.

Полученные результаты показывают, что зависимость $\Delta h^m(\omega_2)$ для растворов полимеров с ВКТР в отличие от типичной для низкомолекулярных смесей (рис. 1, кривая 1) изменяет знак кривизны с составом. Принципиальная возможность такого характера зависимости $\Delta h^m(x_2)$ была указана в работе [1].

Экзотермический эффект растворения стеклообразных полимеров, в частности ПС в бензole и даже в своем гидрированном мономере – этил-бензоле, был обнаружен давно в работе [10]. Это было объяснено рыхлой молекулярной упаковкой ПС, вследствие чего при растворении не затрачивается энергия на раздвижение макромолекул полимера, которые не плотно упакованы. Следовательно, энталпия смешения зависит от структуры исходного стеклообразного полимера. Данные работы [10] были использованы Енкелем [11], который предположил, что энталпия смешения стеклообразного полимера с растворителем состоит из двух вкладов: вклада, обязанного расстекловыванию полимера, который всегда экзотермичен, и вклада, обусловленного взаимодействием полимера и растворителя, который может иметь разные знаки. Впоследствии качественное разделение Δh^m на два указанных вклада было проведено в работах [12, 13].

Мы попытались количественно разделить энталпию смешения стеклообразного полимера с растворителем на вклад взаимодействия компонентов и вклад, обусловленный рыхлой структурой исходного полимера, который в дальнейшем будем называть «структурным» вкладом. Для этого использовали статистическую модель UNIQUAC, широко применяемую для описания низкомолекулярных расслаивающихся систем [14, 15], а в последнее время и некоторых растворов полимеров [14].

Модель UNIQUAC была предложена Абрамсом и Праузницием на осно-

ве концепции локального состава Вильсона [14], согласно которой взаимодействие компонентов в растворе приводит к тому, что локальный состав раствора вблизи молекулы одного из компонентов отличается от среднего. Отклонения от среднего распределения записываются следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\theta_{ji}}{\theta_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp(-C_{ji}/RT) \\ \sum_j \theta_{ji} = 1 \end{array} \right.$$

Здесь θ_i — доля мест i -го компонента в растворе; θ_{ji} — доля мест j -го компонента вблизи молекулы i компонента; C_{ji} — энергетический параметр, равный $\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}$; ϵ_{ji} — энергия взаимодействия молекул j -го и i -го компонентов.

Доля мест связана с модельной долей соотношением

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_i q_i x_i,$$

где q_i — ван-дер-ваальсовая поверхность молекулы i -го компонента [15].

Энергетически сильное взаимодействие компонентов приводит к увеличению локальной концентрации разнородных молекул (преимущественная сольватация), а слабое взаимодействие — к увеличению локальной концентрации молекул одного сорта (преимущественная ассоциация). Методами статистической термодинамики в рамках модели UNIQUAC были получены выражения для термодинамических функций раствора [14], в частности для энталпии смешения бинарного раствора

$$\Delta h^m = q_1 x_1 \frac{\theta_2 \tau_{21} C_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} + q_2 x_2 \frac{\theta_1 \tau_{12} C_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}}, \quad (2)$$

где $\tau_{ij} = \exp(C_{ij}/RT)$.

Уравнение (2) было предложено для смесей низкомолекулярных жидкостей, и оно не учитывает структурных особенностей стеклообразных полимеров. Для учета этих особенностей нами были внесены некоторые изменения в модель раствора.

Допустим, что в твердом стеклообразном полимере присутствуют вакансии, обусловленные его рыхлой упаковкой, доля мест которых равна θ_v . В структуре жидкого растворителя такого рода вакансии отсутствуют. При добавлении растворителя к полимеру часть его молекул обменяется местами со звеньями макромолекул, а часть занимает вакансии в структуре полимера так, что доля мест оставшихся в растворе вакансий составляет θ_v . Предположим, что эти вакансии сохраняются только вблизи звеньев полимера, а вблизи молекул растворителя их нет, т. е.

$$\theta_{v1} = 0 \quad \theta_{v2} = \theta_v$$

Тогда уравнения локального состава для системы полимер — растворитель могут быть записаны следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tau_{21} \\ \theta_{11} + \theta_{21} = 1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\theta_{12}}{\theta_{22} + \theta_v} = \frac{\theta_1}{\theta_2 + \theta_v} \tau_{12} \\ \theta_{12} + \theta_v + \theta_{22} = 1 \end{array} \right. \quad (3)$$

где θ_1 , θ_2 — доли мест растворителя и полимера в растворе; θ_{11} , θ_{21} — локальные доли мест молекул растворителя и звеньев полимера вблизи молекулы растворителя; θ_{12} , θ_{22} — локальные доли мест молекул растворителя и звеньев полимера вблизи звена полимера.

При использовании уравнений (3) выражение (2) для энталпии смешения преобразуется к виду

$$\Delta h^m = q_1 x_1 \frac{\theta_2 \tau_{21} C_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} + q_2 x_2 \frac{\theta_1 \tau_{12} C_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} + q_2 x_2 \epsilon_{22} (\theta_v - \theta_v) \quad (4)$$

(x_2 — мольная доля звеньев полимера в растворе).

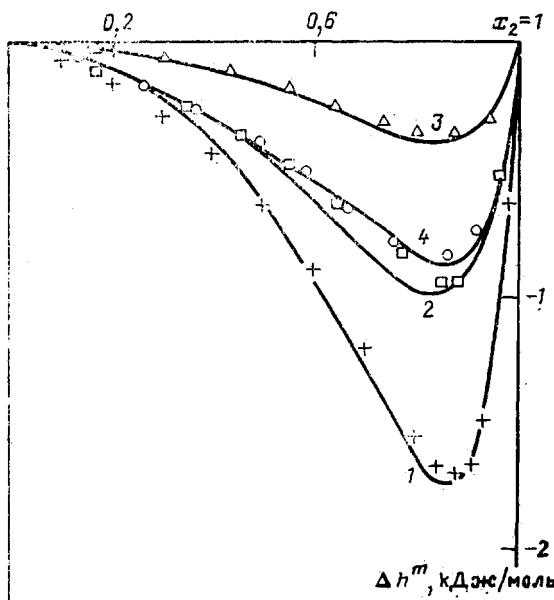
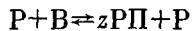


Рис. 5. Расчетные кривые средней мольной энталпии смешения для систем ПВП – толуол (1), ПС – циклогексан (2), ПВА – тетрахлорметан (3), ПС – декалин (4). Точки на кривых соответствуют экспериментальным значениям Δh^m в этих системах

Первые два слагаемых в уравнении (4) аналогичны слагаемым в уравнении (2). Они описывают взаимодействие между компонентами, в данном случае между звеньями полимера и молекулами растворителя. Третье слагаемое описывает энергию, выделяющуюся при заполнении молекулами растворителя вакансий в исходной структуре стеклообразного полимера. Его можно рассматривать как «структурный» вклад в энталпию смешения полимера с растворителем.

Для расчета величины θ_v , входящей в уравнение (4), рассматривали взаимодействие молекулы растворителя Р с вакансиями В как квазихимическую реакцию, в ходе которой образуется z связей растворитель – полимер РП, где z – координационное число, в методе UNIQUAC принимаемое равным 10 [14].



Используя выражение для константы равновесия этой реакции, концентрацию вакансий в растворе можно выразить через концентрацию растворителя θ_1 . Учитывая, что при $\theta_1=0$, $\theta_v=\theta_v^0$, в первом приближении получим

$$\theta_v = \theta_v^0 (1 - \theta_1)^z \quad (5)$$

Рассчитанные по уравнению (5) значения θ_v подставляли в уравнение (4), которое было использовано для расчета Δh^m и двух вкладов, ее составляющих. При этом методом наименьших квадратов находили значения параметров C_{21} , C_{12} , ϵ_{22} , θ_v^0 , добиваясь минимального отклонения величин Δh^m , рассчитанных по уравнению (4), от эксперимента. Значения параметров приведены в таблице. Величина θ_v^0 отражает долю вакансий или пустот в структуре стеклообразного полимера, исчезающих при растворении. По существу, это разность между долей пустот в структуре твердого стеклообразного полимера и долей пустот в более плотной упаковке жидкого раствора. Известно, что коэффициент упаковки аморфных полимеров равен $\sim 0,65$, а для более плотно упакованных полимеров $\sim 0,7$ [8]. Разница составляет $\sim 0,05$, что отвечает значениям θ_v^0 . То же самое можно сказать о величине ϵ_{22} , которая по физическому смыслу есть энергия когезии полимера. Рассчитанные нами величины ϵ_{22} близки к имею-

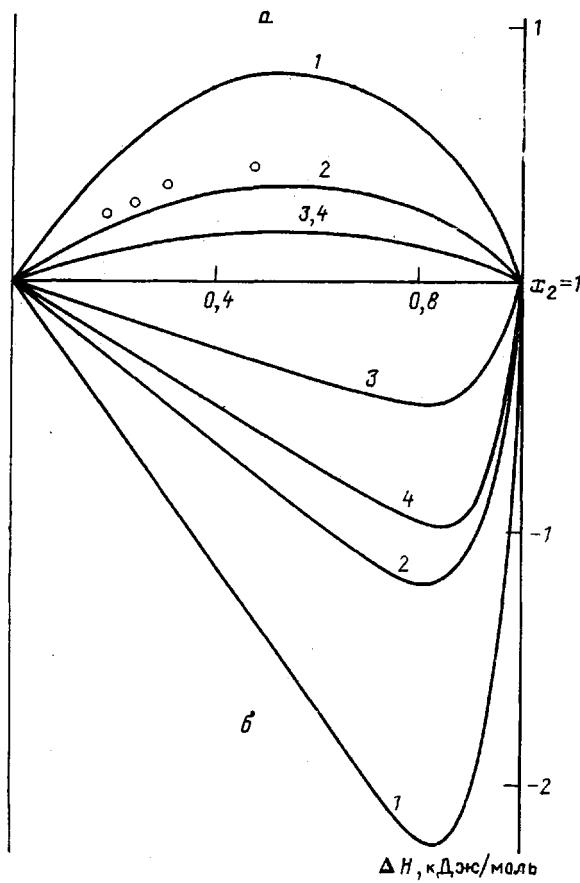


Рис. 6. Концентрационные зависимости вклада взаимодействий (а) и структурного вклада (б) в Δh^m для систем: ПВП – толуол (1), ПС – циклогексан (2), ПВА – тетрахлорметан (3), ПС – декалин (4). Точками показаны значения Δh^m для системы циклогексан – этилбензол [15]

щимся в литературе значениям $E_{\text{ког}}$ полимеров [16]. Таким образом, хотя C_{21} , C_{12} , θ_v° фактически использовались как эмпирические подгоночные параметры, они принимают разумные значения.

На рис. 5 представлены расчетные кривые концентрационной зависимости Δh^m для изученных систем. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на эти кривые. Следует отметить, что использование уравнения (2) не приводит к такому хорошему совпадению.

Уравнение (4) позволяет рассчитать отдельно вклад взаимодействий и структурный вклад в Δh^m растворов стеклообразных полимеров. Кривые концентрационных зависимостей этих вкладов приведены на рис. 6. Видно, что структурный вклад во всех случаях отрицателен, а вклад взаимодействий положителен. На рис. 6 также нанесены точки, отвечающие таб-

Параметры уравнения UNIQUAC для расчета энталпии смешения стеклообразного полимера с растворителем

Система	Т, К	C_{21}	C_{12}	ε_{22} , Дж/моль	θ_v°
		Дж/моль	Дж/моль		
ПВП – толуол	307	747	734	-8139	0,164
ПС – циклогексан	306	247	238	-6132	0,093
ПВА – тетрахлорметан	300	118	123	-3633	0,068
ПС – декалин	308	82	135	-5795	0,075

личным значениям энталпии смешения в системе циклогексан — этилбензол, моделирующей взаимодействие циклогексана со звеном ПС [2]. Видно, что рассчитанные значения вклада взаимодействий в Δh^m для системы ПС — циклогексан близки к экспериментальным значениям Δh^m в модельной системе.

Результаты проведенного расчета показывают, что с помощью видоизмененной модели UNIQUAC можно разделить Δh^m в системах стеклообразный полимер — растворитель на вклад, обвязанный взаимодействию компонентов, и структурный вклад. Последний всегда отрицателен, что совпадает с результатами ранних работ, а вклад взаимодействий в изученных системах положителен, и именно он является ответственным за наличие в них ВКТР. Соотношение вкладов таково, что вторая производная $\frac{\partial^2 \Delta h^m}{\partial x_2^2}$ имеет разные знаки в различных областях состава, причем в об-

ласти концентраций, отвечающих ВКТР, она отрицательна, т. е. соблюдается термодинамический критерий ВКТР, предложенный Пригожиным.

Авторы благодарят Е. А. Березюка и М. Ю. Гурину, принимавших участие в получении экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 510 с.
2. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 256 с.
3. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Термовые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л., 1981. 264 с.
4. Подлесняк А. И. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. гос. ун-т, 1969. 220 с.
5. Тагер А. А., Бессонов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2377.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 544 с.
7. Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 661.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М., 1978. 544 с.
9. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфуллина Н. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
10. Тагер А. А., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
11. Jenkel E., Gorke K. // Z. Elektrochem. 1956. В. 60. № 6. S. 579.
12. Тагер А. А., Подлесняк А. И. // Высокомолек. соед. А. 1963. Т. 5. № 1. С. 87.
13. Цветков В. Г., Цветкова Л. Я. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1822.
14. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л., 1987. 336 с.
15. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2. М., 1989. 360 с.
16. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20.12.90

A. P. Safronov, A. A. Tager

THERMODYNAMIC CRITERION OF UPPER CONSOLUTE TEMPERATURE FOR GLASSY POLYMERS

S um m a ry

Phase diagrams have been obtained and the calorimetric study has been performed for solutions of four glassy polymers having UCST: poly-1-vinylpyrazole — toluene, PS — cyclohexane, PS — decaline, PVA — tetrachloromethane. For all the cases the dissolution is accompanied by the heat release and the curvature sign of the concentrational dependence of the enthalpy of mixing is changed with the composition. In the composition region corresponding to UCST the second derivative of the enthalpy of mixing with respect to the composition is negative according to the thermodynamic criterion of UCST. The method of calculation of the enthalpy of mixing of glassy polymers with solvents is proposed based on the VNIQVAC stochastic model permitting to divide the contributions related with the polymer — solvent interaction and related with initial loosen structure of a glassy polymer. The «structural» contribution is shown to be negative, while the interactions contribution is positive being a reason of UCST existence in systems under study.