

УДК 541.64.536.7:532.73

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ С РАСТВОРИТЕЛЕМ¹

© 2002 г. А. П. Сафонов, Л. В. Адамова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 10.04.2001 г.
Принята в печать 06.09.2001 г.

Исследовано влияние стеклообразного состояния полимера на термодинамические функции смешения с растворителем. Для растворов ПС в циклогексане, этилбензоле и хлороформе определены концентрационные зависимости энталпии, энергии Гиббса и энтропии смешения во всей области составов. Показано, что независимо от качества растворителя энталпия и энтропия смешения отрицательны, а энергия Гиббса смешения близка к комбинаторной. Предложена полуэмпирическая статистическая модель, основанная на представлениях о рыхлой метастабильной структуре полимерного стекла, и получены теоретические выражения для вклада стеклообразности во все термодинамические функции смешения. Теоретически описаны особенности поведения энталпии, энтропии, энергии Гиббса смешения, изотерм сорбции, изменения парциальной энтропии растворителя, а также концентрационной зависимости параметра взаимодействия Флори–Хаггинса в растворах полимерных стекол.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфное состояние полимера принято подразделять на вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное в соответствии с релаксационными свойствами, которые обусловлены подвижностью структурных элементов при разных температурах. Анализ термодинамики растворения высокоэластических и вязкотекучих полимеров, эквивалентных в термодинамическом смысле, не составляет особой сложности, поскольку полимерный компонент в обоих случаях имеет структуру жидкости, и для растворов применяются те же подходы, что и для низкомолекулярных жидких смесей. При этом влияние полимерной природы учитывается в рамках известных теорий, начиная с теории Флори–Хаггинса и заканчивая современными скейлинговыми подходами [1].

Стеклообразное состояние требует особого рассмотрения, так как переход в него из высокоэластического состояния сопровождается изменением кинетических и термодинамических свойств полимера [2], в частности коэффициента теплового расширения и теплоемкости. На температурных зависимостях этих свойств при температуре стеклования T_c уже более 50 лет назад экспериментально были обнаружены особенности, напоминающие проявление фазового перехода второго рода [3].

Сложность процесса стеклования находит отражение в его теоретическом описании. В основе кинетической теории стеклования [4–6] лежат представления о наличии в структуре жидкости вакансий, находящихся в динамическом равновесии с молекулами, заполняющими объем. Появление и исчезновение вакансии является активационным процессом, зависящим от температуры. Наиболее известным термодинамическим подходом к стеклованию является теория Гиббса–Ди–Марцио [7]. В ее рамках проводится анализ конфигурационной энтропии решеточной модели полимера, содержащего вакансии и энергетически неравноценные ориентации звеньев, и показывается, что при определенной температуре конфигура-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32498), фонда CRDF (грант REC. 005. 2000) и корпорации "Crompton" (США).

E-mail: Alexander.Safonov@usu.ru (Сафонов Александр Петрович).

ционная энтропия обращается в нуль, что обуславливает наблюдаемые экспериментально особенности изменения термодинамических свойств полимера с температурой. Анализ применимости различных подходов к описанию температурной зависимости теплоемкости полимеров был дан в работе [8].

Между тем, вопросы термодинамики полимерных стекол представляют не только академический интерес. Дело в том, что большой класс полимеров с нерегулярной структурой на практике используется именно в стеклообразном состоянии. Эти полимеры составляют основу разнообразных многокомпонентных композиционных материалов, для которых особую роль играют процессы взаимодействия полимерной матрицы с различными низкомолекулярными добавками (например, пластификаторами). При изучении многокомпонентных систем особой ценностью обладает термодинамический подход, основанный на измерении энталпии, энтропии и энергии Гиббса смешения [2]. Ввиду того, что времена релаксации полимерных стекол очень велики, а также учитывая то, что для нерегулярных некристаллизующихся полимеров стеклообразное состояние является единственным возможным при низких температурах, термодинамический подход был распространен и на растворы (смеси) стеклообразных полимеров, несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования.

Начиная с первых работ, выполненных в 50-х годах XX века [9–12], был накоплен большой экспериментальный материал по термодинамике смешения стеклообразных полимеров с низкомолекулярными жидкостями и выявлен ряд закономерностей. В большей степени было изучено влияние стеклообразного состояния на энталпию смешения. Установлено, что независимо от качества растворителя стеклообразные полимеры растворяются с большим экзотермическим эффектом, и предложено рассматривать энталпию смешения как сумму вклада взаимодействия компонентов и экзотермического вклада разрушения метастабильной структуры полимерного стекла в процессе растворения. В литературе описан ряд эмпирических подходов, позволяющих оценивать эти вклады [10, 13–16].

Ранее в работах одного из авторов [17] влияние стеклообразности на энталпию смешения рассмотрено с точки зрения квазихимической модели раствора UNIQUAC. Было получено выражение для вклада стеклообразности, зависящее от числа метастабильных вакансий в растворе и энергии когезии полимера, что позволило корректно описать сложный вид концентрационных

зависимостей энталпии смешения в системах с ВКТР.

По сравнению с энталпиею смешения теоретически не осмыслены особенности энтропии и энергии Гиббса растворения полимерных стекол. Экспериментально установлено, что данный процесс независимо от качества растворителя сопровождается большими отрицательными значениями энтропии смешения [18]. Энергия Гиббса, напротив, почти не испытывает влияния стеклообразности, и ее значения близки к величинам, характерным для растворов эластомеров.

В этой связи задача настоящей работы состояла в выработке общего теоретического подхода, позволяющего описать наблюдаемые в эксперименте особенности термодинамических функций смешения полимерных стекол с растворителями на основе анализа экспериментальных данных для растворов типичного стеклообразного полимера – ПС. В качестве растворителей были взяты этилбензол – аналог гидрированного мономера ПС, циклогексан – θ-растворитель при 307.7 К и хлороформ – хороший растворитель ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец ПС, полученный радикальной полимеризацией, с $M = 1.4 \times 10^5$, определенной вискозиметрическим методом. Образцы полимеров сушили до постоянной массы в вакууме и хранили в запаянных ампулах при остаточном давлении 10 Па. Все растворители очищали по стандартным методикам [19], контроль чистоты осуществляли по показателю преломления.

Термодинамические измерения проводили при температуре ниже температуры стеклования ПС, равной 370 К [2]: для систем ПС–этилбензол и ПС–хлороформ – при 298 К, а для системы ПС–циклогексан – при 306 К в гомогенной области выше ВКТР. Калориметрически измеряли энталпии растворения полимеров $\Delta H_{\text{раст}}$ и энталпии разбавления $\Delta H_{\text{раз}}$ заранее приготовленных растворов заданной весовой концентрации ω_2 , которые готовили непосредственно в калориметрических ампулах либо добавлением растворителя (при малых ω_2), либо сорбцией его паров (при больших ω_2). Для гомогенизации растворы термостатировали в течение нескольких недель. Измерения проводили на калориметрах типа Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см³, чувствительность 0.71 В/Вт) и МИД-200 (объем камеры 100 см³, чувствительность 0.22 В/Вт). Изотермы сорбции паров растворителей на образцах ПС определяли мето-

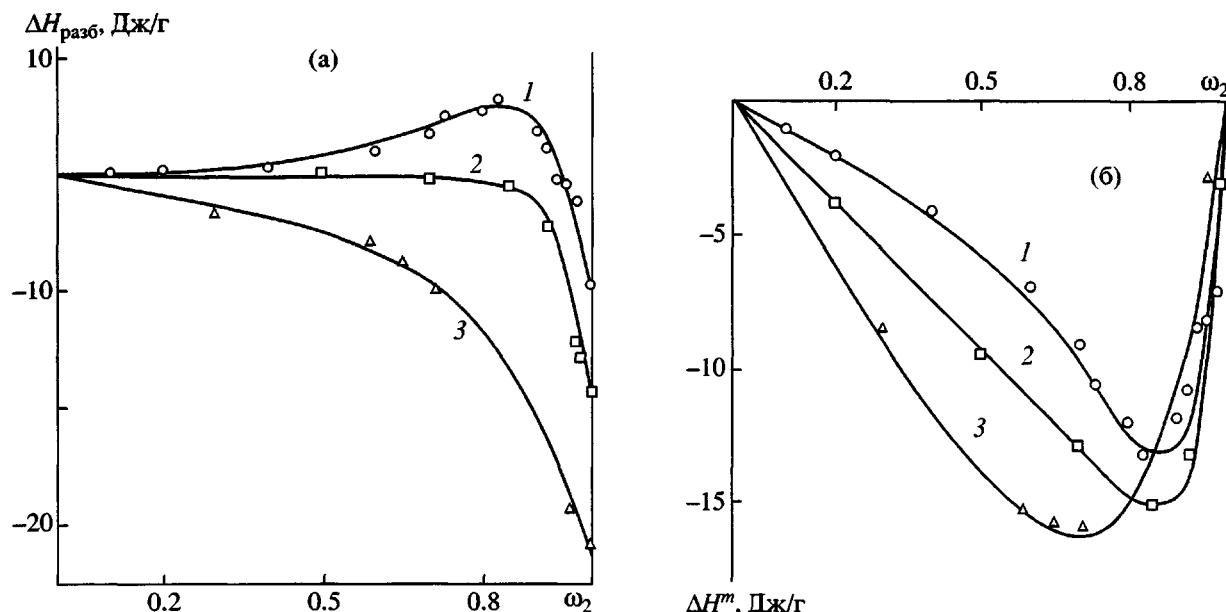


Рис. 1. Концентрационные зависимости энталпии разбавления (а) и смешения (б) растворов ПС в циклогексане (1) при 306 К, этилбензole (2) и хлороформе (3) при 298 К.

дом интервальной изотермической сорбции. Использовали весовой вариант метода при остаточном давлении 10^{-4} Па. Равновесное количество сорбированного растворителя ω_1/ω_2 измеряли с помощью кварцевых спиралей чувствительностью 0.2–0.5 мм/мг, а относительное давление паров растворителя p_1/p_1^0 – с помощью дифференциального оптического манометра. Относительная погрешность тепловых и сорбционных измерений не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов ПС в хлороформе, этилбензоле при 298 К и циклогексане при 306 К. Величины $\Delta H_{\text{раст}}$, которым отвечают точки пересечения графиков с осью ординат при $\omega_2 = 1$, отрицательны для всех систем. Значения $\Delta H_{\text{разб}}$ для растворов ПС в хлороформе отрицательны во всей области составов, для растворов в этилбензоле они отрицательны в концентрированных и близки к нулю в более разбавленных растворах. Для системы ПС-циклогексан концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ имеет экстремум, значения $\Delta H_{\text{разб}}$ отрицательны в области высококонцентрированных растворов и положительны при $\omega_2 < 0.95$. Такой вид зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ от состава в последнем случае является следствием наличия ВКТР в системе, что было детально рассмотрено в работе [17]. На основа-

нии данных рис. 1 по уравнению термохимического цикла Тагер–Домбек [2]

$$\Delta H^m = \omega_2(\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}),$$

рассчитывали значения энталпии смешения ПС с растворителями во всей области составов, которые представлены на рис. 1б.

Видно, что во всех системах энталпия смешения отрицательна. Кривая концентрационной зависимости ΔH^m для растворов ПС в хлороформе во всей области составов, а для растворов ПС в этилбензоле и циклогексане – при высоких концентрациях полимера характеризуется положительным знаком второй производной. В области разбавленных и умеренно концентрированных растворов в этилбензоле вторая производная ΔH^m близка к нулю, а для системы ПС–циклогексан – отрицательна, что соответствует термохимическому критерию ВКТР Пригожина и Дефея [20].

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров растворителей образцами ПС при 298 К (хлороформ, этилбензол) и 306 К (циклогексан). Изотермы имеют вид, типичный для стеклообразных полимеров, неограниченно смешивающихся с сорбируемым растворителем [18]. Изотермы для хлороформа и этилбензола совпадают и лежат значительно выше изотермы для циклогексана. На основании изотерм сорбции по формуле

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (1)$$

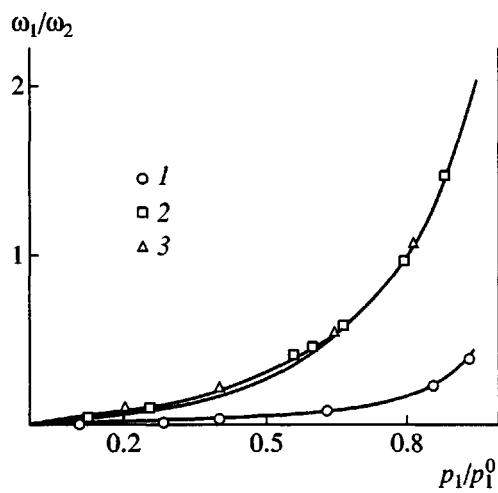


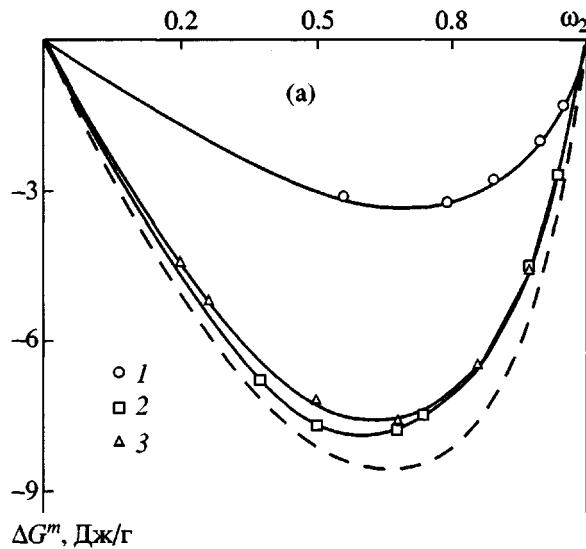
Рис. 2. Изотермы сорбции ПС паров циклогексана (1) при 306 К, этилбензола (2) и хлороформа (3) при 298 К.

были рассчитаны изменения удельного химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ в зависимости от состава раствора. Интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1,$$

вычисляли изменения удельного химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ и по выражению

$$\Delta G^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2,$$



значения энергии Гиббса смешения (ΔG^m) ПС с растворителями во всей области составов. Эти данные представлены на рис. 3а. Видно, что значения ΔG^m отрицательны, а значения ее второй производной положительны во всей области составов; это свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов всех систем при температуре опыта.

Штриховой линии на рис. 3а соответствует концентрационная зависимость комбинаторной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{комб}}$ для системы ПС–этилбензол

$$\Delta G_{\text{комб}} = RT \left(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{P} \ln \varphi_2 \right), \quad (2)$$

где φ_1, φ_2 – объемные доли растворителя и полимера, P – степень полимеризации. Значения $\Delta G_{\text{комб}}$ пересчитаны на 1 г раствора. Видно, что экспериментальные значения ΔG^m в хлороформе и этилбензоле близки между собой и мало отличаются от $\Delta G_{\text{комб}}$ для идеальной системы сравнения. Значения ΔG^m для системы ПС–циклогексан приблизительно вдвое меньше по абсолютной величине, что обусловлено близостью к фазовому разделению.

На рис. 3б представлены концентрационные зависимости энтропии смешения $T\Delta S^m$ для исследованных систем, рассчитанные по формуле

$$T\Delta S^m = \Delta H^m - \Delta G^m$$

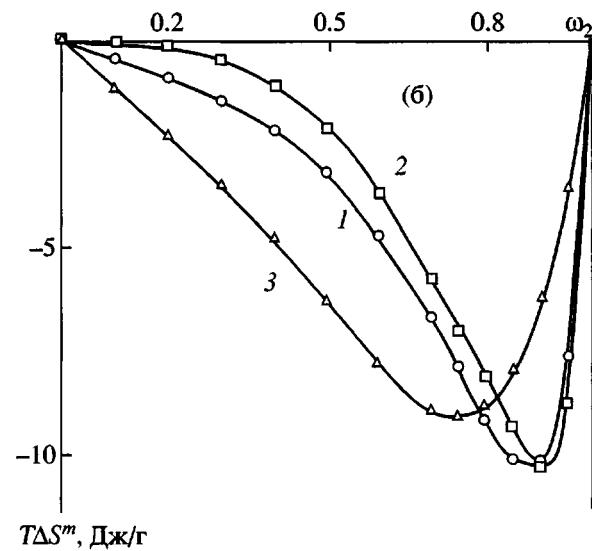


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения (а) и энтропии смешения (б) растворов ПС в циклогексане (1) при 306 К, этилбензоле (2) и хлороформе (3) при 298 К. Штриховая линия отвечает комбинаторной энергии Гиббса смешения по теории Флори–Хаггинса.

Видно, что во всех случаях $T\Delta S^m$ принимает отрицательные значения, а ее вторая производная имеет разные знаки: положительна в области больших концентраций полимера и отрицательна в области малых концентраций.

Суммируем особенности экспериментальных термодинамических функций растворения стеклообразного ПС, представленных на рис. 1б и 3.

Во-первых, независимо от термодинамического качества растворителя, значения ΔH^m отрицательны во всей области составов, что является следствием стеклообразного состояния полимера и достаточно подробно обсуждено в литературе, цитированной выше.

Во-вторых, значения ΔG^m для полимерного стекла вдали от ВКТР в пределах 10% отклонения близки к $\Delta G_{\text{комб}}$ для идеального раствора эластомера. Это означает, что в отличие от ΔH^m , энергия Гиббса смешения испытывает лишь незначительное влияние стеклообразности.

В-третьих, независимо от качества растворителя экспериментальные значения $T\Delta S^m$ отрицательны. Последнее тем более удивительно, что эти значения включают большой положительный комбинаторный вклад, равный $\Delta G_{\text{комб}}$ (уравнение (2)) с противоположным знаком.

Отрицательные значения ΔS^m для растворов стеклообразных полимеров были описаны в литературе [21]. Обычно их объясняли большим вкладом отрицательной некомбинаторной энтропии за счет упорядочения в растворе, которое обусловлено взаимодействием полярных групп полимера и растворителя. Это объяснение представляется возможным в случае системы ПС–хлороформ, для низкомолекулярных аналогов которой действительно наблюдаются энергетически сильные межмолекулярные взаимодействия [22], однако оно является совершенно неудовлетворительным для растворов ПС в гидрированном мономере (этилбензole) и плохом растворителе (циклогексане).

Оценим величину некомбинаторной энтропии смешения в исследованных системах. Поскольку упорядочение в аморфном растворе имеет локальный характер и обусловлено сольватацией звеньев, воспользуемся известной статистической моделью раствора UNIQUAC [23, 24]. В основе подхода лежит концепция локального состава, предложенная Wilson [25], согласно которой состав раствора вблизи выбранной молекулы отличается от среднего в соответствии с фактором Больцмана, отражающим сравнимую энерги-

тическую предпочтительность межмолекулярных контактов разного типа

$$\frac{\Phi_{ji}}{\Phi_{ii}} = \frac{\Phi_j}{\Phi_i} \exp\left(-\frac{C_{ji}}{RT}\right),$$

где Φ_i – средняя концентрация i компонента, Φ_{ji} – локальная концентрация молекул j компонента вблизи молекул i компонента, C_{ji} – энергетический параметр, равный превышению энергии адгезии j и i компонентов над энергией когезии i компонента

$$C_{ji} = \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii}$$

В исходных уравнениях UNIQUAC концентрации компонентов выражаются в “долях мест” θ_i , однако для полимеров общепринятым является применение объемных долей. Поэтому, полностью сохранив физический смысл теории, мы переформулировали подход UNIQUAC, выражая концентрации компонентов в единицах Φ_i .

Согласно уравнениям UNIQUAC, значения ΔG^m представляют в виде суммы комбинаторного и остаточного вкладов

$$\Delta G^m = \Delta G_{\text{комб}} + \Delta G_{\text{ост}}$$

Остаточный вклад для бинарного раствора описывается уравнением

$$\Delta G_{\text{ост}} = -RT\{\Phi_1 \ln(\Phi_1 + \Phi_2 \tau_{21}) + \Phi_2 \ln(\Phi_2 + \Phi_1 \tau_{12})\}, \quad (3)$$

где

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{C_{ij}}{RT}\right)$$

Комбинаторный вклад задается выражением (2).

Дифференцируя выражение (3) по обратной температуре, получим формулу для энталпии взаимодействия компонентов

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Phi_1 \Phi_2 \left[\frac{C_{21} \tau_{21}}{\Phi_1 + \Phi_2 \tau_{21}} + \frac{C_{12} \tau_{12}}{\Phi_2 + \Phi_1 \tau_{12}} \right] \quad (4)$$

Некомбинаторная энтропия смешения представляет собой разность выражений (4) и (3):

$$T\Delta S_{\text{некомб}} = \Delta H_{\text{взаим}} - \Delta G_{\text{ост}} \quad (5)$$

Для ее вычисления необходимо знать энергетические параметры C_{21} и C_{12} . Определим их из концентрационной зависимости ΔH^m , представленной на рис. 1б, учитывая, что эти величины помимо вклада взаимодействия компонентов (4), включают также вклад разрушения метастабиль-

Таблица 1. Энергетические параметры модели и расчетные значения комбинаторной и некомбинаторной энтропии смешения при $\omega_2 = 0.5$

Система	$T, \text{К}$	$C_{21}, \text{кДж/моль}$	$C_{12}, \text{кДж/моль}$	$\varepsilon_{22}, \text{кДж/моль}$	ϕ_v^0	$T\Delta S_{\text{комб}}, \text{Дж/г}$	$T\Delta S_{\text{некомб}}, \text{Дж/г}$
ПС-циклогексан	306	0.18	0.18	-7.9	0.08	8.8	-0.06
ПС-этилбензол	298	0	0	-8.2	0.06	8.0	0
ПС-хлороформ	298	-0.11	-0.11	-8.0	0.08	8.2	-0.02

Примечание. Значения C_{21} , C_{12} , ε_{22} рассчитаны на единицу ван-дер-ваальсового объема молекулы, определенного по таблицам Бонди [24].

ной стеклообразной структуры ПС при растворении

$$\Delta H^m = \Delta H_{\text{взим}} + \Delta H_{\text{ст}}$$

Основываясь на представлении о том, что структура стеклообразного полимера характеризуется избыточным свободным объемом в виде метастабильных вакансий, для $\Delta H_{\text{ст}}$ в работе [17] было получено выражение

$$\Delta H_{\text{ст}} = \varphi_2 \varepsilon_{22} \phi_v^0 (1 - \phi_v^z), \quad (6)$$

где ε_{22} – энергия когезии звеньев, ϕ_v^0 – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре исходного полимера. Величину $\Delta H_{\text{ст}}$ можно рассматривать как энергию, которая выделяется при “схлопывании” вакансии при попадании в нее молекулы растворителя. Энергия когезии – это большая отрицательная величина, что определяет знак $\Delta H_{\text{ст}}$. Координационное число решетки z обычно принимают равным 10. В данном случае ему можно придать смысл доли звеньев полимера, приходящихся на одну метастабильную вакансию в стеклообразной структуре

$$z = \frac{1 - \phi_v^0}{\phi_v^0}$$

Теоретическая аппроксимация экспериментальных значений ΔH^m позволила получить значения параметров модели, которые приведены в табл. 1. Видно, что параметры C_{21} и C_{12} для раствора ПС в циклогексане положительны, равны нулю для растворов в этилбензоле и отрицательны для растворов в хлороформе. Знак этих величин в соответствии с выражением (4) определяет знак энталпии взаимодействия. Энергия когезии ε_{22} отрицательна, доля метастабильных вакансий ϕ_v^0 невелика, и, как и следовало ожидать, эти величины в пределах погрешности эксперимен-

тальных данных не зависят от растворителя. В рамках развивающегося подхода именно ϕ_v^0 отражает степень неравновесности полимерного стекла, его историю и т.п. В принципе, эта величина может быть оценена независимо дилатометрическим методом.

Параметры C_{21} и C_{12} были использованы для расчета $T\Delta S_{\text{некомб}}$ по уравнению (5). Результаты расчетов для раствора ПС при $\omega_2 = 0.5$ приведены в табл. 1, где они сопоставлены с комбинаторным вкладом в энтропию. Видно, что величина $T\Delta S_{\text{некомб}}$ равна нулю для растворов в этилбензоле и отрицательна для растворов в хлороформе и циклогексане. В случае хлороформа знак $T\Delta S_{\text{некомб}}$ обусловлен сольватацией звеньев ПС молекулами растворителя, а в случае циклогексана – ассоциацией компонентов, предшествующей фазовому разделению, однако и в том, и в другом случае абсолютные значения $T\Delta S_{\text{некомб}}$ значительно меньше комбинаторной энтропии смешения. Иными словами, некомбинаторная энтропия не обеспечивает отрицательных значений $T\Delta S^m$ при растворении полимерных стекол. По-видимому, отрицательный знак энтропии смешения обусловлен влиянием стеклообразности.

Можно предположить следующую физическую причину появления дополнительного отрицательного вклада в ΔS^m . Согласно Гиббсу и Ди-Марцио [7], стеклообразное состояние характеризуется пониженной энтропией вследствие того, что макромолекулы не могут изменять свою конформацию и принимать участие в перестановках. Мы полагаем, что это касается не только звеньев полимера, но и молекул растворителя при условии, что система находится в стеклообразном состоянии. Тогда при образовании раствора молекулы растворителя, заполняющие вакансии в структуре стеклообразного полимера, будут переходить в “замороженное” состояние, теряя при

Таблица 2. Энтропийный параметр модели и расчетные значения отдельных вкладов в энтропию смешения при $\omega_2 = 0.5$

Система	T, K	$s_1, \text{Дж/моль К}$	Φ_v^0	$T\Delta S_{\text{комб}}$	$T\Delta S_{\text{ст}}$	$T\Delta S_{\text{расч}}^m$	$T\Delta S_{\text{эксп}}^m$
				Дж/г			
ПС-циклогексан	306	-25	0.08	8.8	-11.8	-3.0	-3.1
ПС-этилбензол	298	-31	0.05	8.0	-10.0	-2.0	-2.1
ПС-хлороформ	298	-21	0.10	8.2	-12.3	-4.2	-6.1

Примечание: Значения s_1 рассчитаны на единицу ван-дер-ваальсового объема молекулы, определенного по таблицам Бонди [24].

этом энтропию, которая была им присуща, пока они находились в объеме чистого растворителя.

Как и в случае структурного вклада в энталпию смешения (уравнение (6)), энтропийный вклад должен быть пропорционален числу заполнившихся вакансий при данной концентрации раствора, что позволяет ввести его аналогично вкладу в энталпию

$$\Delta S_{\text{ст}} = \varphi_2 s_1 \Phi_v^0 (1 - \Phi_2^z), \quad (7)$$

где s_1 – параметр, характеризующий понижение энтропии при попадании молекулы растворителя в вакансию. Данный энтропийный вклад можно рассматривать как уменьшение энтропии при адсорбции растворителя на неплотностях упаковки стеклообразного полимера [18].

Поскольку, как следует из данных табл. 1, в растворах ПС некомбинаторная энтропия пренебрежимо мала, экспериментальную энтропию смешения (рис. 3б) можно рассматривать как сумму $\Delta S_{\text{комб}}$ и $\Delta S_{\text{ст}}$

$$\Delta S^m = -R \left(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{P} \ln \varphi_2 \right) + \Delta S_{\text{ст}}$$

Аппроксимация экспериментальных зависимостей на рис. 3б данным выражением позволила получить значения параметров s_1 и Φ_v^0 , которые приведены в табл. 2 совместно с величинами разных вкладов в $T\Delta S^m$. Видно, что параметр s_1 отрицателен, и его значение зависит от природы растворителя. Значения параметра Φ_v^0 близки к

представленным в табл. 1, что подтверждает согласованность теории. Рассчитанные значения $T\Delta S_{\text{ст}}$ отрицательны и превышают по абсолютной величине значения $T\Delta S_{\text{комб}}$, так что расчетные значения $T\Delta S^m$ отрицательны и удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Комбинирование уравнений (6) и (7) позволяет получить выражение для вклада стеклообразности в энергию Гиббса смешения

$$\Delta G_{\text{ст}} = \varphi_2 (\varepsilon_{22} - T s_1) \Phi_v^0 (1 - \Phi_2^z) \quad (8)$$

Из него следует существование энталпийно-энтропийной компенсации при смешении стеклообразного полимера с растворителем. Поскольку и ε_{22} , и s_1 отрицательны, влияние стеклообразного состояния полимера на энергию Гиббса оказывается значительно более слабым, чем на энталпию и энтропию смешения.

Получим выражения для парциальных термодинамических функций растворителя с учетом влияния на них стеклообразного состояния полимера.

Изменение химического потенциала растворителя может быть записано в виде суммы

$$\Delta \mu_1 = \Delta \mu_{1, \text{комб}} + \Delta \mu_{1, \text{ост}} + \Delta \mu_{1, \text{ст}} \quad (9)$$

Комбинаторный вклад представляет собой хорошо известное выражение теории Флори–Хаггинса:

$$\Delta \mu_{1, \text{комб}} = RT \left\{ \ln(1 - \Phi_2) + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \Phi_2 \right\} \quad (10)$$

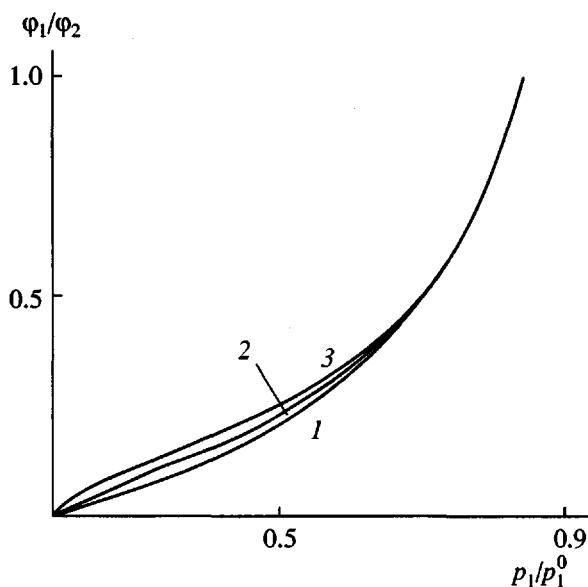


Рис. 4. Расчетные изотермы сорбции паров гидрированного мономера эластическим полимером (1) и стеклообразным полимером при $\phi_v^0 = 0.08$, $\epsilon_{22} = -8$ кДж/моль, $s_1 = -10$ (2) и -20 Дж/моль К (3).

Остаточный вклад и вклад стеклообразности получим, дифференцируя выражения (3) и (8) по числу молей растворителя

$$\Delta\mu_{1,\text{ост}} = RT \left\{ -\ln(\phi_1 + \phi_2 \tau_{21}) + \right. \\ \left. + \phi_2 \left[\frac{\tau_{21}}{\phi_1 + \phi_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\phi_2 + \phi_1 \tau_{12}} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{ст}} = (\epsilon_{22} - Ts_1)(1 - \phi_v^0)^{z+1} \quad (12)$$

Последнее выражение состоит из суммы вкладов стеклообразности в парциальную энталпию и энтропию растворителя.

Изменение парциальной энталпии при взаимодействии компонентов в растворе получим, дифференцируя выражение (4)

$$\Delta H_{1,\text{взаим}} = \phi_2^2 \left[\frac{C_{21}\tau_{21}^2}{(\phi_1 + \phi_2 \tau_{21})^2} + \frac{C_{12}\tau_{12}}{(\phi_2 + \phi_1 \tau_{12})^2} \right] \quad (13)$$

Разность выражений (13) и (11) даст изменение парциальной некомбинаторной энтропии растворителя. Расчеты показывают, что этот вклад становится существенным только при наличии сильных специфических донорно-акцепторных взаимодействий, например в водных растворах. В растворах,

где такие взаимодействия отсутствуют, некомбинаторной энтропией можно пренебречь, например, как это было показано в табл. 2 для растворов ПС. Тогда для оценки взаимодействия компонентов можно использовать подход Флори–Хаггинса, согласно которому

$$\Delta\mu_{1,\text{ост}} = \Delta H_{1,\text{взаим}} = RT\chi\phi_2^2,$$

где χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса.

Уравнения (1) и (9) позволяют построить теоретическую изотерму сорбции растворителя стеклообразным полимером. На рис. 4 это сделано для раствора полимера в гидрированном мономере при следующих значениях параметров: $\chi = 0$, $\epsilon_{22} = -8$ кДж/моль, $\phi_v^0 = 0.08$, $T = 298$ К, для разных значений s_1 . Изменение химического потенциала в этом случае задается суммой выражений (10) и (12). Изотермы сопоставлены с рассчитанной по теории Флори–Хаггинса.

Видно, что на начальном участке при небольших относительных давлениях пара изотермы сорбции пара на стеклообразном полимере идут выше, чем для высокоэластического полимера и имеют выраженный S-образный вид. При высоких относительных давлениях разница между ними практически исчезает. Такой характер изотерм типичен для экспериментальных зависимостей, наблюдавшихся на опыте для стеклообразных полимеров [2]. Кроме того, из рис. 4 видно, что стеклообразность полимеров существенно в меньшей степени сказывается на изотермах сорбции, чем на значениях энталпии растворения и смешения, что также соответствует экспериментальным данным. Именно поэтому в ранних экспериментальных работах не обнаруживали существенных различий в величинах химического потенциала растворителя в смесях со стеклообразными и высокоэластическими полимерами [26].

Следует отметить, что данная теория не является единственным возможным подходом к описанию изотерм сорбции растворителей на полимерных стеклах. В частности, в литературе успешно используют сочетание теории Флори–Хаггинса и теории адсорбции Ленгмюра [27]. С нашей точки зрения преимущество развиваемого подхода состоит в возможности единого описания не только сорбции, но и всех термодинамических функций смешения.

Сильное влияние стеклообразности обнаруживается для энтропийных характеристик смешения. На рис. 5 представлены концентрационные зависимости изменения парциальной энтропии растворителя при $\phi_v^0 = 0.08$ и разных значениях параметра s_1 , рассчитанные как сумма комбинаторного вклада и вклада стеклообразности, которые сопоставлены с концентрационной зависимостью по теории Флори–Хаггинса.

Видно, что для стеклообразного полимера характер зависимости ΔS_1 претерпевает качественные изменения. В то время как для высокоэластичного полимера парциальная энтропия описывается монотонно возрастающей кривой, лежащей в области положительных значений, учет стеклообразности приводит к появлению минимума и отрицательных значений ΔS_1 в области высоких концентраций полимера. На рис. 5 также приведены значения ΔS_1 для системы ПС–хлороформ, рассчитанные как разность экспериментальных значений ΔH_1 и $\Delta \mu_1$, полученных из кривых теплот разбавления и изотерм сорбции, представленных на рис. 1а и 2, соответственно. Видно, что теория правильно передает основные особенности экспериментальных зависимостей. Подобный характер зависимостей наблюдался и ранее на опыте для растворов полимерных стекол в разных растворителях [18], однако не получил до сих пор должного объяснения. Положение и глубина минимума зависят от параметров модели: s_1 и ϕ_v^0 , что может быть использовано для их определения.

Представляет интерес сопоставление полученных результатов с традиционной моделью Флори–Хаггинса, в которой все виды неидеальности учитываются введением концентрационной зависимости параметра χ . Рассмотрим раствор полимера в гидрированном мономере при значениях параметров, использованных выше, и рассчитаем значение параметра Флори–Хаггинса по уравнению

$$\chi = \frac{\Delta \mu_1 - \Delta \mu_{1, \text{комб}}}{RT\phi_2^2}$$

Концентрационные зависимости этой величины при разных значениях s_1 представлены на рис. 6. Видно, что они имеют экстремальный вид: в разбавленных растворах значения χ близки к нулю, при увеличении концентрации они возрастают, проходят через максимум и уменьшаются вплоть до отрицательных значений при больших концентрациях полимера в системе. Подобный характер

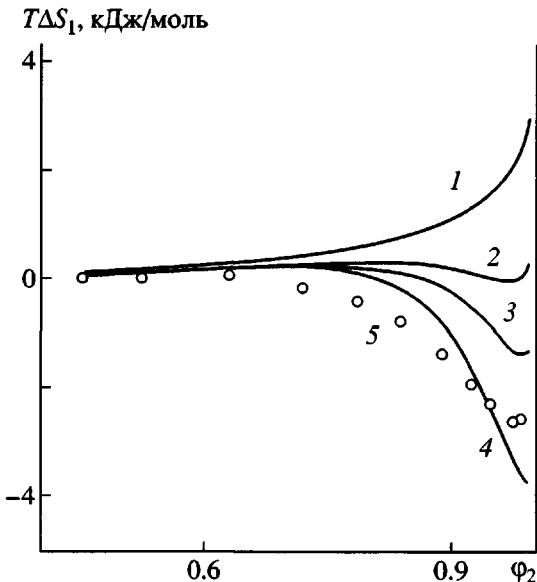


Рис. 5. Расчетная зависимость изменения парциальной энтропии растворителя по теории Флори–Хаггинса (1), и по уравнению (15) для стеклообразного полимера при $\phi_v^0 = 0.08$, $s_1 = -10$ (2), -16 (3), -26 Дж/моль К (4), а также для растворов ПС в хлороформе при 298 К (5).

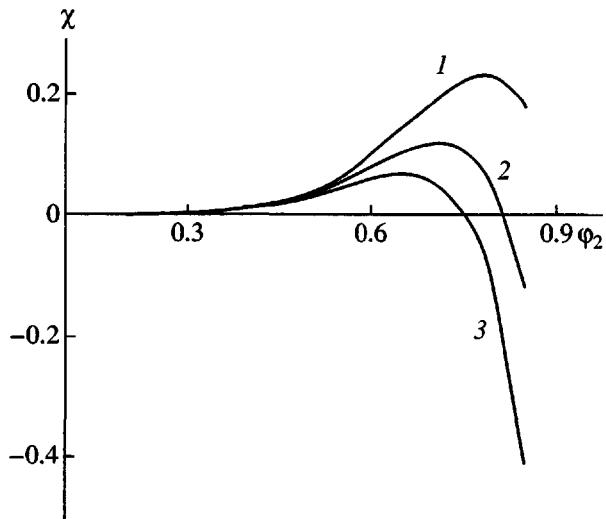


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия Флори–Хаггинса для раствора стеклообразного полимера в гидрированном мономере при $\phi_v^0 = 0.1$, $\varepsilon_{22} = -20$ кДж/моль, $s_1 = -50$ (1), -40 (2) и -20 Дж/моль К (3).

концентрационной зависимости ранее наблюдали экспериментально для растворов многих полимеров [28–30], и связывали с особенностями пористой структуры полимера. Из проведенного рас-

смотрения следует, что такой вид зависимости обусловлен стеклообразным состоянием полимера.

Таким образом, предложенная модель, учитывая влияние особенностей стеклообразного состояния полимера на термодинамику его смещения с растворителями, верно описывает все наблюдаемые на опыте термодинамические закономерности процесса растворения полимерных стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Бойер Р.Ф., Спенсер Р.С. // Химия больших молекул. М.: Госиздатнлит, 1948. Сб. 2.
4. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
5. Hirai N., Eyring H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 131. P. 51.
6. Wunderlich B., Bodily D.M., Kaplan M.H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 1. P. 95.
7. Gibbs J.H., DiMarzio E.A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 373.
8. Vijayakumar C.T., Kothandaraman H. // Thermochim. Acta. 1987. V. 118. № 1/2. P. 159.
9. Schulz G.V., Hellfritz H. // Z. Electrochem. 1953. B. 57. № 9. S. 835.
10. Jenkel E., Gorke K. // Z. Elektrochem. 1956. B. 60. № 6. S. 579.
11. Тагер А.А., Каргин В.А. // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
12. Липатов С.М., Меерсон С.И. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 4. С. 447.
13. Schulz G.V., Gunner K., Gerrenz H. // Z. Physik. Chem. Neu Folde. 1955. B. 4. № 3/4. S. 192.
14. Меерсон С.И., Липатов С.М. // Коллоид. журн. 1959. Т. 21. № 5. С. 530.
15. Тагер А.А., Гурьянова Н.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1958.
16. Цветков В.Г., Цветкова Л.Я. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1822.
17. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
18. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 467.
19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
20. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
21. Тагер А.А., Адамова Л.В. // Тр. хим. и хим. технол. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та. 1972. Вып. 2. С. 112.
22. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981.
23. Abrams D.S., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. V. 21. № 1. P. 116.
24. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
25. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 127.
26. Bawn C.E., Freeman R.F.J., Kamaliddin A.R. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. № 332. P. 677.
27. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
28. Тагер А.А., Колмакова Л.К., Бессонов Ю.С., Салазкина С.Н., Трофимова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1475.
29. Тагер А.А., Цилипогкина М.В., Решетъко Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2566.
30. Роговина Л.З., Чалых А.Е., Адамова Л.В., Алиев А.Д., Нехаенко Е.Л., Валецкий П.М., Слонимский Г.Л., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 428.

The Effect of the Glassy State of a Polymer on the Thermodynamic Functions of Its Mixing with a Solvent

A. P. Safronov and L. V. Adamova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The effect of the glassy state of a polymer on the thermodynamic functions of its mixing with a solvent is studied. The concentration dependences of the enthalpy, Gibbs energy, and entropy of mixing are determined for polystyrene solutions in cyclohexane, ethylbenzene, and chloroform over the entire composition range. It is shown that the enthalpy and entropy of mixing are negative and the Gibbs energy of mixing is close to combinatorial irrespective of the solvent quality. A semi-empirical statistical model based on the concept of a loose metastable structure of polymeric glass is proposed, and the theoretical expressions for the contribution of the glassy state to all the thermodynamic functions of mixing are derived. The specific features are theoretically described for the behavior of the enthalpy, entropy, and Gibbs energy of mixing; sorption isotherms; the change in the partial entropy of the solvent; and the concentration dependence of the Flory–Huggins interaction parameter in solutions of polymeric glasses.