

УДК 541.64:532.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. К. Дадиванян*, О. В. Ноа**, Д. Н. Чаусов*, Ю. А. Игнатов*

*Московский государственный областной университет
105005 Москва, ул. Радио, 10а

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.04.2007 г.
Принята в печать 25.09.2007 г.

Определен вклад ближнего ориентационного порядка в химические потенциалы компонентов в системе полимер–растворитель. Получена зависимость степени ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей от температуры в системе полизобутилен–бензол. Установлено, что ближний ориентационный порядок в системе полимер–растворитель разрушается с повышением температуры значительно слабее, чем в чистом растворителе. Найдены выражения для верхней и нижней критических температур смешения, учитывающие вклад ближнего ориентационного порядка в энтропию и свободную энергию растворения, а также в химические потенциалы компонентов. Показано, что в системе полимер–растворитель могут существовать две верхние и две нижние температуры растворения.

Основы статистической физики растворов полимеров были заложены Флори и Хаггинсом [1]. Эта теория достаточно хорошо описывает свойства растворов, образующихся при повышении температуры, т.е. имеющих ВКТР, но не объясняет существования НКТР.

В системах с ВКТР энталпия и энтропия смешения положительны, для систем с НКТР – отрицательны, для систем, имеющих ВКТР и НКТР, параметры должны менять знак между ВКТР и НКТР, что не объясняется в рамках статистической теории. В ряде работ были сделаны попытки объяснить существование НКТР [2, 3], однако эти теории использовали характеристики, не являющиеся молекулярными.

Существование НКТР может быть объяснено с использованием концепции ближнего ориентационного порядка [4, 5] – корреляции ориентаций полимерных цепей и контактирующих с ними молекул растворителя, который оказывает существенное влияние на оптические [4, 5], спектральные [6], электрические [7] и релаксационные [8, 9]

свойства макромолекул и молекул растворителя. Ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей также влияет на термодинамические характеристики растворов полимеров, такие как теплота плавления растворителя в системе полимер–растворитель [10] и энтропия смешения [11].

Цель настоящей работы – определение критических температур и концентраций смешения с учетом ориентационного порядка полимер–растворитель.

Согласно теории Флори–Хаггинса, энтропия смешения, обусловленная изменением позиционного порядка, равна

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}} = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) = \\ = -k(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

(n_1 , Φ_1 – число молекул и мольная доля первого компонента, n_2 , Φ_2 – число молекул и мольная доля второго компонента).

Как было показано [9], вклад ориентационного порядка в энтропию смешения определяется соотношением

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-81035-Бел_a).

E-mail: olganoah@inbox.ru (Ноа Ольга Викторовна).

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = -k \frac{x n_1 n_2}{n_1 + n_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)$$

Здесь Z_1 и Z_2 – координационные числа молекул компонентов 1 и 2 соответственно, α_1 и α_2 – числа ориентационных состояний молекул чистых компонентов, β_1 и β_2 – числа ориентационных состояний молекул компонентов 1 и 2 в растворе.

Полная энтропия смешения, равная разности энтропии раствора S_p и суммы энтропий чистых компонентов $S_1 + S_2$

$$\Delta S_{\text{см}} = S_p - S_1 - S_2,$$

запишется так:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}} + \Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = \\ = -k \left(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \frac{x n_1 n_2}{n_1 + x n_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right)$$

Значения химических потенциалов компонентов определяются как

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial n_i} - T \frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_i} \quad (1)$$

С учетом того, что энталпию можно представить в виде $\Delta H_{\text{см}} = kT \chi_H Z_2 \frac{n_1 n_2 X}{n_1 + n_2 X}$, изменения химических потенциалов раствора полимера выражаются уравнениями

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 &= \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = \\ &= RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} \phi_2^2 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2 &= \Delta \bar{H}_2 - T \Delta \bar{S}_2 = \\ &= RT \left[\ln(1 - \phi_1) - \left(1 - \frac{1}{x}\right) x \phi_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} x \phi_1^2 \right], \end{aligned}$$

где $\chi_H = \frac{\Delta \omega_{12}}{kT}$ – параметр взаимодействия, а $\Delta \omega_{12}$ – разность энергий взаимодействия, приходящаяся на один контакт, при замене контактов полимер–полимер, растворитель–растворитель на контакты полимер–растворитель.

Из уравнений (2) видно, что выражение перед ϕ_2^2 и $x \phi_1^2$ – это χ_1 в теории Флори, равное $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$. Однако у Флори χ_S – эмпирический параметр, который вводится для объяснения экспериментальных данных, а в нашей теории он получается естественным путем и равен

$$\chi_S = \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)$$

При расслоении раствора на две фазы в критических точках соблюдаются условия:

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \phi_2^2} = 0$$

$$\frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial \phi_2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta \mu_2}{\partial \phi_2^2} = 0$$

Дважды продифференцировав уравнения (2) по ϕ_2 и приравняв полученные результаты к нулю, получим

$$\begin{cases} -\frac{1}{1 - \phi_{2cr}} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) + \\ + 2 \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \phi_{2cr} = 0 \\ -\frac{1}{(1 - \phi_{2cr})^2} + 2 \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{1 - \phi_{1cr}} - (x - 1) + \\ + 2x \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \phi_{1cr} = 0 \\ -\frac{1}{(1 - \phi_{1cr})^2} + 2x \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

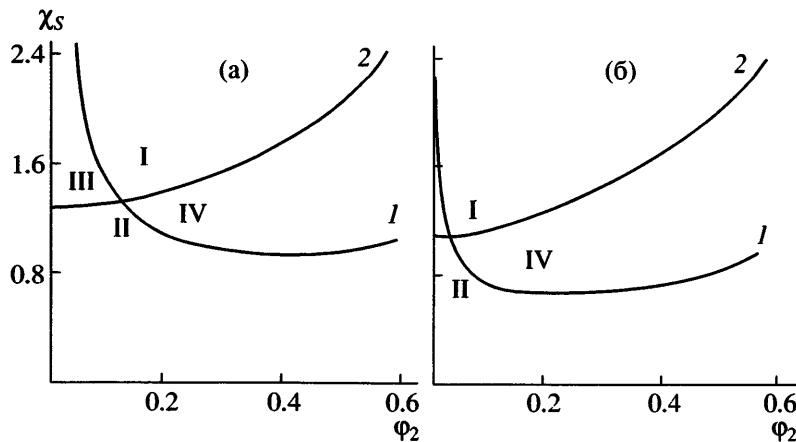


Рис. 1. Области с верхней и нижней критическими точками смешения. $x = 10$ (а), 50 (б).

Здесь Φ_{1cr} и Φ_{2cr} – критические концентрации растворителя и полимера соответственно, а χ_{Hcr} значение χ_H в критической точке.

Из решения систем уравнений (3) и (4) получим

$$\Phi_{2cr} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (5)$$

$$\chi_{Hcr} = \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) следует, что при очень больших значениях x , т.е. при очень большой ММ полимера, Φ_{2cr} стремится к нулю (рис. 1), а χ_{Hcr} стремится к $\frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2}$. Следовательно,

теория предсказывает, что критическая концентрация при расслаивании полимерных растворов на две фазы должна быть мала, поэтому кривая фазового равновесия смешена в область больших разбавлений.

Для разбавленных растворов уравнение (2) может быть упрощено. Если слагаемое $\ln(1 - \Phi_2)$ разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами, то $\ln(1 - \Phi_2) = -\Phi_2 \left(1 + \frac{\Phi_2}{2}\right)$, и

$$\Delta \bar{S}_1 = R \left(\frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \Phi_2^2 \quad (7)$$

Если обозначить выражение в скобках ψ_1^* ,

$$\Delta \bar{S}_1 = R \psi_1^* \Phi_2^2, \quad \Delta \bar{H}_1 = RT \chi_H \Phi_2^2$$

Для разбавленного раствора уравнение (2) преобразуется в

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = RT(\chi_H - \psi_1^*) \Phi_2^2$$

Из выражения (1) с учетом (7) получим

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\chi_H - \frac{1}{2} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \Phi_2^2$$

Тогда

$$\chi_H - \frac{1}{2} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \chi_H - \psi_1^*$$

Если ввести “идеальную температуру” θ

$$\theta = \frac{\Delta \bar{H}_1}{\Delta \bar{S}_1} = \frac{\chi_H T}{\psi_1^*},$$

то химический потенциал растворителя будет равен

$$\Delta \mu_1 = -RT \psi_1^* \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \Phi_2^2,$$

а параметр взаимодействия

$$\begin{aligned} \chi_{H,cr} &= \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \\ &= -\psi_1^* \left(1 - \frac{\theta}{T_{cr}} \right) \end{aligned}$$

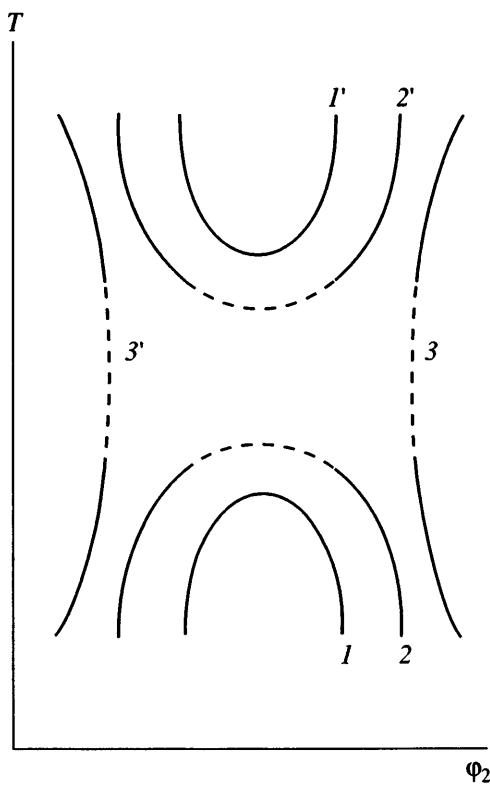


Рис. 2. Фазовая диаграмма.

Для критической температуры получается значение

$$\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \frac{1}{\psi_1^*} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

Соотношения (2) позволяют установить условия фазового равновесия при изменении температуры. При $\Delta \bar{H}_i > 0$ и $\Delta \bar{S}_i > 0$ растворение происходит при повышении температуры, что приводит к ВКТР (температура Флори), а при $\Delta \bar{H}_i < 0$ и $\Delta \bar{S}_i < 0$ полимер растворяется при понижении температуры, в результате получим НКТР (температура Роуллинсона).

На рис. 1 показаны области растворения при различных условиях. Кривые соответствуют условиям $\Delta \bar{S}_1 = 0$, $\Delta \bar{S}_2 = 0$. В области I $\Delta \bar{S}_1 < 0$ и $\Delta \bar{S}_2 < 0$, т.е. растворение наблюдается при понижении температуры и наблюдается НКТР, в области II $\Delta \bar{S}_1 > 0$ и $\Delta \bar{S}_2 > 0$, т.е. растворение происходит при повышении температуры и наблюдается ВКТР.

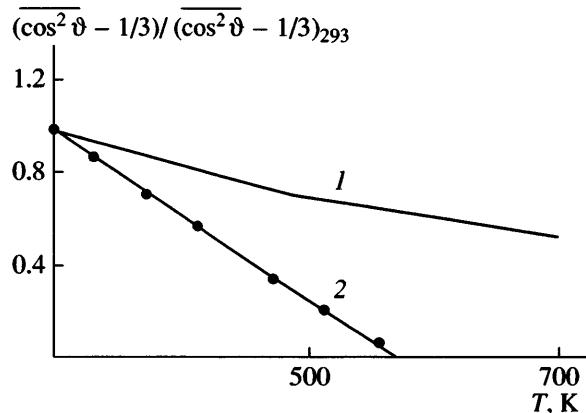


Рис. 3. Зависимость фактора ориентации от температуры: 1 – раствор полизобутилена в бензоле, 2 – чистый бензол.

В областях III и IV парциальные энтропии смешения различных компонентов имеют разные знаки, т.е. для одних с ростом температуры растворимость увеличивается, для других уменьшается. Поэтому в этих областях не может быть стабильного равновесия раствор–двуфазная система.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы. Если ВКТР соответствует значение χ_s в области II, а НКТР – в области I, на диаграмме не может быть нестабильных или метастабильных состояний (кривые 1 и 1'). Если же значения χ_s находятся в областях III или IV, то на фазовой диаграмме им соответствуют нестабильные или метастабильные состояния (штриховые участки кривых 2, 2', 3, 3').

Можно показать, что при определенных условиях система с ВКТР при повышении температуры будет иметь НКТР и наоборот.

Рассмотрим в качестве примера систему полизобутилен–бензол.

На рис. 3 приведены температурные зависимости величин $(\cos^2 \vartheta - 1/3)_T / (\cos^2 \vartheta - 1/3)_{293}$, полученные по соотношению

$$\cos^2 \vartheta = \frac{\sum_{i, k, l, m, n, p} \cos^2 \vartheta_i e^{-E_{i, k, l, m, n, p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}{\sum_{i, k, l, m, n, p} e^{-E_{i, k, l, m, n, p}/kT} r_p \sin \vartheta_i},$$

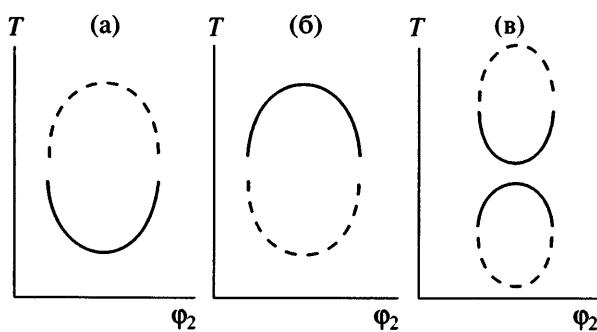


Рис. 4. Типы фазовых диаграмм. Пояснения в тексте.

где ϑ_i – угол между осью симметрии шестого порядка молекулы бензола, $E_{i,k,l,m,n,p}$ – значения энергии взаимодействия между молекулой бензола и полимерной цепью, рассчитанные при фиксированных значениях координат ϑ_i , Φ_k , Ψ_l , α_m , r_p , Z_n , которые определяют положение центра инерции молекулы бензола и ее ориентацию в системе координат, связанной с главной цепью валентностей молекулы полизобутилена.

На этом же рисунке приведены данные для чистого бензола, полученные при исследовании температурной зависимости деполяризации рассеяния света [10]. Как видно, с повышением температуры ориентационный порядок в бензоле разрушается сильнее, чем в системе полизобутилен–бензол, при критической температуре бензола (563 К) он исчезает, а в растворе после верхней критической (297 К) появляется нижняя критическая температура (433 К).

С дальнейшим ростом температуры ориентационный порядок в растворе продолжает разрушаться, тогда как в бензоле он не меняется, поскольку выше критической температуры в чистом растворителе молекулы ориентированы хаотично, вклад ориентационного порядка в энтропию смешения уменьшается, достигая нуля ($\chi_s = 0$), и она становится положительной, что должно привести к появлению ВКТР.

Таким образом, в системе полизобутилен–бензол при определенных условиях может существовать ВКТР выше НКТР.

На рис. 4 показаны возможные типы фазовых диаграмм, соответствующие существующей классификации (сплошные линии) и дополненные полученными нами результатами (штриховые).

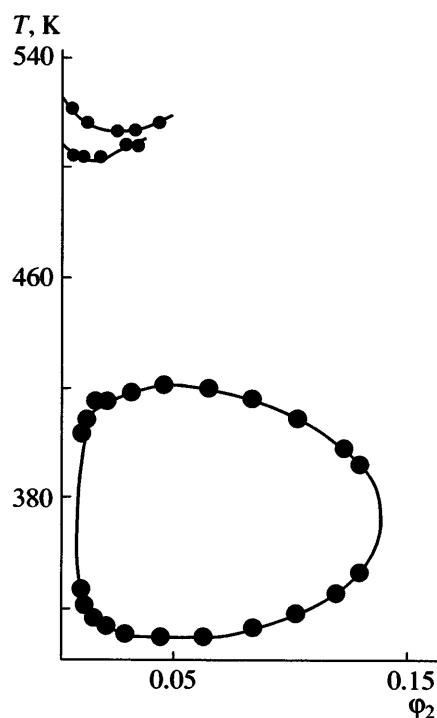


Рис. 5 Фазовые диаграммы для растворов поливинилового спирта в воде [12, 13].

Случай ВКТР выше НКТР соответствует фазовой диаграмме, приведенной на рис. 4а.

Для систем с ВКТР при понижении температуры ориентационный порядок в растворе может оказаться совершеннее, чем в компонентах, и при достаточно низкой температуре система будет иметь НКТР (рис. 4б), и если НКТР выше ВКТР, то система может иметь две НКТР и две ВКТР (рис. 4в).

Отметим, что участки, отмеченные на рис. 4а и 4в (верхняя кривая) штриховыми линиями, возможны, если при повышении температуры компоненты раствора не разрушаются, а участки на рис. 4б и 4в (нижняя кривая) – если при понижении температуры раствор и его компоненты не замерзают, и ориентационный порядок в компонентах совершенствуется больше, чем в растворе.

На рис. 5 приведены фазовые диаграммы системы ПВС–вода, построенные по данным работ [12, 13]. Как видно, в этой системе наблюдаются одна ВКТР и две НКТР, что согласуется с полученными нами результатами.

Авторы хотят отметить, что в обсуждении результатов работы принимал участие Николай Альфредович Платэ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 9. P. 3507.
3. Пригожин И. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
4. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
5. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.
6. Dadivyanian A.K. // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. № 2. С. 654.
7. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1. С. 28.
8. Дадиванян А.К., Джавриян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
9. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.
10. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Киракосян Л.Х. // Вестн. Московского государственного областного университета. Труды Центра фундаментальных научных исследований. 2005. № 2. С. 23.
11. Дадиванян А.К., Ноа О.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 313.
12. Андреева В.М., Тагер А.А., Аникеева А.А., Кузьмина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8. С. 555.
13. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // J. Polym. Sci. C. 1977. № 61. Р. 221.

Determination of the Critical Parameters of Polymer Solutions

A. K. Dadivanyan^a, O. V. Noah^b, D. N. Chausov^a, and Yu. A. Ignatov^a

^a Moscow State Regional University,
ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: olganoah@inbox.ru

Abstract—The contribution of short-range orientation order to the chemical potentials of components in the polymer–solvent system was determined. The temperature dependence of the degree of orientation of solvent molecules relative to polymer chains in a polyisobutylene–benzene system was obtained. It was shown that the short-range order in the polymer–solvent system fails with temperature to a much lesser extent than in the pure solvent. The expressions for the upper and lower critical solution temperatures with allowance for the contribution of short-range order to the entropy and the free energy of solution, as well as to the chemical potentials of components were found. It was demonstrated that, in the polymer–solvent system, two upper and two lower critical solution temperatures can exist.