

УДК 541.64:536.7:532.77

ЭНТАЛЬПИЯ РАЗБАВЛЕНИЯ – ПРЯМАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. П. Сафонов, Т. В. Терзиян

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 13.05.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Проведен анализ калориметрических данных по концентрационным зависимостям энталпии разбавления растворов полимеров. Показано, что форма зависимостей сильно зависит как от природы межмолекулярных взаимодействий в растворах и гелях полимеров, так и от особенностей их структуры, включая фазовое и релаксационное состояние. В этой связи концентрационная зависимость энталпии разбавления рассматривается как своего рода спектральная кривая, содержащая информацию об энергетическом состоянии раствора и геля полимера в зависимости от его концентрации. Представлены теоретические модели, позволяющие количественно выделять из таких кривых вклады парных межмолекулярных и электростатических взаимодействий в растворах, вклады, обусловленные метастабильным состоянием стеклообразного полимера и наличием кристаллического упорядочения.

ВВЕДЕНИЕ

Калориметрические измерения наряду с изучением фазовых диаграмм, сорбцией паров растворителей и осмометрией составляли фундамент физической химии полимеров в момент ее обособления от коллоидной химии в конце 30-х годов XX века. Но, начиная с 1960 г., интерес к прямым термодинамическим измерениям в полимерной науке стал снижаться, число публикаций непрерывно уменьшалось, и в настоящее время они стали очень редки. Область прямых калориметрических (и в целом термодинамических) измерений по сути дела “опустела”. С нашей точки зрения снижение интереса к прямым калориметрическим измерениям для полимерных растворов обусловлено тем, что классические подходы к их трактовке и осмыслению малоинформативны. В данной статье мы попытались в определенной мере “реабилитировать” этот экспериментальный метод, обобщить опыт получения и осмыслиния калориметрических данных для разнообразных

полимерных систем, полученных в работах кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета за последние два десятилетия, и продемонстрировать, каким образом можно существенно усилить информативность термодинамического анализа в полимерных растворах и гелях.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТАЛЬПИИ РАЗБАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

В основе классического термохимического анализа раствора лежит величина энталпии смешения ΔH^m – изменение энталпии при образовании 1 моля или 1 г раствора из соответствующих количеств индивидуальных компонентов при постоянной температуре. Энталпия смешения зависит от состава раствора и в общем случае описывается гладкой куполобразной кривой, чаще всего одного знака в области положительных или отрицательных значений энталпии. Величина ΔH^m является интегральной характеристикой, и, как следствие, ее концентрационная зависимость нивелирует структурные особенности растворов разной концентрации.

¹Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

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

Более информативными, естественно, являются величины парциальных энталпий компонентов, которые связаны с первой производной энталпии смешения по составу и которые непосредственно отражают изменения энергии межмолекулярного взаимодействия при добавлении какого-либо компонента к раствору. Парциальные величины могли бы с успехом применяться для содержательного термодинамического анализа в растворах полимеров, однако способ их вычисления по методу отсечения отрезков [1], как и любое численное дифференцирование, приводит к слишком большим погрешностям, которые ставят под сомнение адекватность выводов. Для низкомолекулярных систем выходом из данной ситуации является повышение точности прямых экспериментальных измерений энталпии смешения. Однако для полимерных растворов этот путь не может быть реализован, прежде всего потому, что для них энталпия смешения не является непосредственно измеряемой величиной.

В растворах полимеров энталпия смешения не измеряется, а рассчитывается с использованием термохимического цикла, впервые примененного в работе А.А. Тагер [2]. Цикл включает измерение энталпии растворения полимера в исследуемом растворителе и энталпии разбавления растворов определенной концентрации в этом же растворителе. Полученные данные используют для нахождения энталпии смешения раствора по формуле

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

где ΔH^m – удельная энталпия смешения, ω_2 – массовая доля полимера в растворе, $\Delta H_{\text{раст}}$ – энталпия растворения 1 г полимера в большом избытке растворителя, $\Delta H_{\text{разб}}$ – энталпия разбавления заранее приготовленного раствора концентрации ω_2 , отнесенная к массе полимера в разбавляемом растворе.

$\Delta H_{\text{разб}}$ является непосредственно измеряемой величиной, ее анализу и будет посвящено все последующее изложение.

Согласно классическому подходу, она обычно рассматривалась лишь как промежуточная характеристика, используемая для вычисления энтал-

пии смешения. С нашей точки зрения, тем самым физический смысл величины $\Delta H_{\text{разб}}$ серьезно недооценивался. Именно содержательная трактовка концентрационных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$ может существенно повысить информативность термодинамического описания растворов полимеров. Во-первых, энталпия разбавления непосредственно измеряется, и ее точность зависит лишь от совершенства применяемых приборов и методик. Во-вторых, она несет значительно больше информации, чем энталпия смешения, поскольку по своему физическому смыслу $\Delta H_{\text{разб}}$ ближе к дифференциальной характеристике раствора. На этом следует остановиться подробнее.

Рассмотрим раствор полимера, термодинамическое состояние которого при постоянных значениях концентрации, давления и температуры характеризуется, в частности, некоторым значением энталпии. В растворе имеются парные контакты молекул растворителя, звеньев полимера, присутствуют определенные фрагменты надмолекулярной структуры, например, кристаллиты, ионные ассоциаты в случае полиэлектролитов, различные конформации цепей и т.п. Все перечисленные структурные элементы вносят вклад в энталпию данного состояния раствора. Каждой концентрации раствора будет соответствовать свой уровень энталпии. Добавим теперь к раствору избыток растворителя так, чтобы образовался раствор изолированных макромолекулярных клубков. В ходе процесса все структурные неоднородности раствора будут разрушены, все виды межмолекулярных взаимодействий “насытятся”, конформации всех макромолекул придут в равновесное состояние. В этом смысле состояние данного бесконечно разбавленного раствора можно характеризовать неким нулевым (базовым) уровнем энталпии. Переход между состоянием раствора с определенным уровнем энталпии и состоянием с базовым уровнем энталпии реализуется в процессе разбавления.

Иными словами, энталпия разбавления, рассчитанная на единицу количества полимера, с точностью до знака характеризует избыток энталпии раствора конечной концентрации по сравнению с базовым уровнем энталпии бесконечно разбавленного раствора. Это разностная величина, и в таком случае экспериментальное

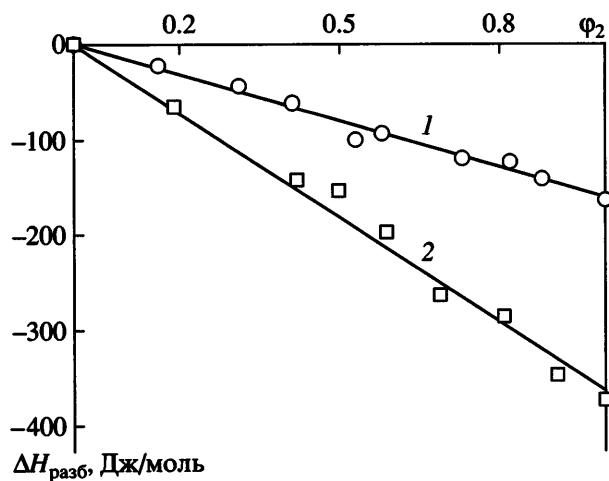


Рис. 1. Концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов НК (1) и СКД (2) в хлороформе при 25°C.

измерение энталпии разбавления аналогично процедуре получения любого спектра, полосы которого характеризуют переходы системы между энергетическими состояниями. С этой точки зрения, зависимость энталпии разбавления от состава раствора представляет собой полный сплошной спектр энталпии межмолекулярного взаимодействия в растворах разного состава по отношению к уровню энталпии бесконечно разбавленного раствора.

Отсюда следует, что анализ концентрационных зависимостей энталпии разбавления, подобно анализу спектров, позволяет получать информацию о различных энергетических состояниях раствора и характере его структурной организации. Как и для электромагнитных спектров, такой анализ возможен, если имеются теоретические зависимости, описывающие взаимосвязь энталпии раствора и его структурную организацию. Ниже будут представлены примеры такого анализа на примере разнообразных систем полимер–растворитель, в разное время исследованных авторами, и будет показано, как даже в самых сложных системах можно последовательно выделить достаточно простые закономерности и получить ценную информацию об особенностях межмолекулярных взаимодействий в растворе и о структурных особенностях полимера.

РАСТВОРЫ С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ПАРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ

В простейшем случае единственным вкладом в энталпию смешения является вклад парных взаимодействий молекул растворителя и полимерных звеньев. Именно эта ситуация была заложена в исходный вариант теории Флори–Хаггинса, в рамках которой энталпийный вклад межмолекулярных взаимодействий был попросту заимствован из теории регулярных растворов [3]. В данном случае взаимодействие компонентов исчерпывающее описывается единственным параметром χ (впоследствии χ_H), представляющим собой нормированную энергию взаимообмена

$$\chi = \frac{N_A \omega}{RT} = \frac{N_A}{RT} \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right),$$

где N_A – число Авогадро.

Средняя мольная энталпия смешения Δh^m и парциальная энталпия растворителя Δh_1 имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta h^m &= \chi_H RT \Phi_1 \Phi_2 \\ \Delta h_1 &= \chi_H RT \Phi_2^2\end{aligned}\quad (1)$$

Легко показать, что в рамках теории Флори–Хаггинса энталпия разбавления полимерного раствора от начальной до конечной концентрации в расчете на единицу количества полимера записывается следующим образом:

$$\Delta H_{\text{разб.}} = \chi_H RT (\Phi_{2,\text{нач}} - \Phi_{2,\text{кон}}) \quad (2a)$$

Уравнение (2a) имеет четкий физический смысл разности энергии двух состояний раствора с различной концентрацией полимера. Если конечное состояние раствора является “бесконечно разбавленным”, то $\Phi_{2,\text{кон}} = 0$, и уравнение (2a) еще более упрощается:

$$\Delta H_{\text{разб.}} = \chi_H RT \Phi_2 \quad (2b)$$

Таким образом, теория Флори–Хаггинса предсказывает, что по отношению к системе изолированных макромолекул энергия полимерного раствора линейно возрастает ($\chi_H > 0$) или убывает ($\chi_H < 0$) с повышением концентрации. На практике такой характер концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб.}}$ от состава действительно наблюдается для полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. На рис. 1 пред-

ставлена такая зависимость для растворов НК и СКД в хлороформе. Практически линейный ее характер означает, что спектр межмолекулярных взаимодействий в этих растворах полностью определяется парными взаимодействиями компонентов, доминирующими во всей области составов.

В связи с рассмотрением данной наиболее простой системы уместно остановиться на некоторых “технических” особенностях сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$.

Уравнения (1) и (2) определяют мольные значения термодинамических функций в зависимости от объемной доли компонентов раствора, что является традиционным для теорий полимерных растворов. Однако в решеточной модели Флори–Хаггинаса предполагается, что молекула растворителя и звено полимера занимают равный объем на решетке. В реальных растворах полимеров это совсем не так. Значит, при оценке парного параметра взаимодействия следует учесть различие в объеме молекул растворителя и звена полимера и относить параметр χ_H к некоторому единичному объему раствора. На практике достаточно удобным представляется использовать величины ван-дер-ваальсова объема, который может быть легко вычислен по известным таблицам Бонди [4]. Тогда экспериментально измеряемые значения энталпии разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ (Дж/моль) должны быть нормированы на объем звена полимера, а массовая доля полимера пересчитана в объемную:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \frac{\Delta H_{\text{разб, уд}} M_2}{R_2} \quad (3)$$

$$\Phi_2 = \frac{\omega_2 R_2 / M_2}{\omega_1 R_1 / M_1 + \omega_2 R_2 / M_2},$$

где $\Delta H_{\text{разб, уд}}$ выражена в Дж/г, M_1 , M_2 – мольные массы растворителя и звена, R_1 , R_2 – их ван-дер-ваальсов объем.

Подобное приведение выполнено для данных, представленных на рис. 1, и будет использовано во всех последующих системах.

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА НА ЭНТАЛЬПИЮ РАЗБАВЛЕНИЯ

Проблема учета стеклообразного состояния полимера при анализе энталпии растворения полимера имеет давнюю историю. Первые калориметрические измерения для растворов ПС и ПММА, выполненные Тагер [5], Шульцем [6, 7], Липатовым и Меерсон [8] в начале 50-х годов XX века, показали, что полимеры, находящиеся при температуре опыта в стеклообразном состоянии, растворяются с большим выделением тепла независимо от качества растворителя. Экзотермический эффект растворения наблюдался даже в термодинамически плохих растворителях – таких как циклогексан для ПС, что противоречило предсказаниям теории. На основании этих данных было выработано представление об особом вкладе в энталпию растворения, обусловленном стеклообразным состоянием полимера.

Современные представления о природе такого вклада схематично иллюстрирует рис. 2, где представлена зависимость энталпии полимера от температуры, построенная по аналогии с известной температурной зависимостью удельного объема полимера [9]. Точка А отвечает равновесному состоянию полимера выше температуры стеклования, которое характеризуется большим свободным объемом и повышенным значением энталпии, соответствующим увеличенным межмолекулярным расстояниям. При понижении температуры до точки Б, которой соответствует переход в стеклообразное состояние, межмолекулярные расстояния сокращаются и энталпия системы понижается. Однако при дальнейшем уменьшении температуры подвижность полимерных цепей снижается настолько, что они не могут принять равновесную конформацию Г с низким уровнем энталпии и малыми межмолекулярными расстояниями, в результате в структуре полимера накапливаются участки, характеризуемые метастабильной конформацией В. Таким образом, в энергетическом спектре стеклообразного полимера возникают “замороженные” колебательные моды с повышенной энталпиеей. В процессе растворения стеклообразного полимера “замороженные” моды релаксируют и выделяется теплота ΔH_c .

В литературе был предложен ряд эмпирических подходов [10, 11] для оценки ΔH_c , которые,

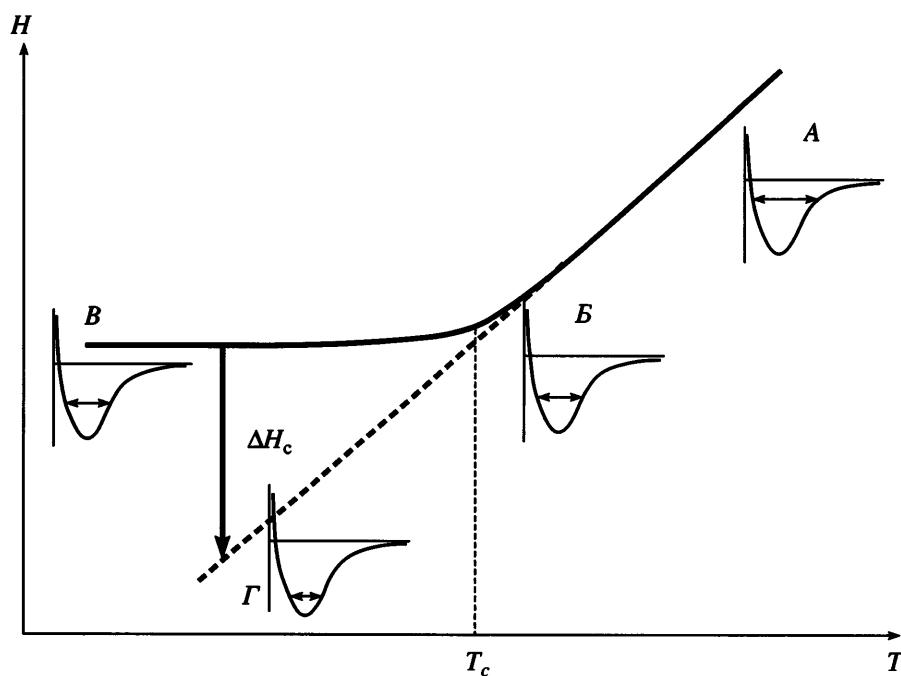


Рис. 2. Схематичная температурная зависимость энталпии аморфного полимера в разных релаксационных состояниях: *A* – эластическое состояние при $T > T_c$; *B* – полимер при $T = T_c$; *C* – стеклообразное состояние при $T < T_c$; *Г* – эластичное состояние в растворе при $T < T_c$. Вставки иллюстрируют различия в энергии и амплитуде колебаний звеньев в указанных состояниях.

однако, не позволяли связать данную величину с параметрами структуры стеклообразного полимера. Эта задача в полуэмпирическом приближении была решена в работах одного из авторов [12–14], где была предложена термодинамическая модель оценки энталпии релаксации стеклообразной структуры.

В рамках модели предполагается, что метастабильный характер структуры стеклообразного полимера и связанный с ней повышенный уровень энталпии обусловлен существованием метастабильных вакансий в полимерной матрице. Вакансию представляют собой ту часть свободного объема полимера, которая связана с ограничением подвижности сегментов ниже температуры стеклования, и характеризуются повышенным уровнем энталпии. В рамках данной модели избыточная энталпия, приходящаяся на одну вакансию, приравнивается ε_{22} – величине энергии когезии полимерных звеньев. Физический смысл этого понятен: избыточная энталпия стекла обусловлена тем, что стеклование препятствует сближению и установлению связей между звеньями вблизи метастабильной вакансией.

Метастабильные вакансию сохраняются и в растворах высокой концентрации. Если в структуре раствора полимера объемная доля метастабильных вакансий составляет Φ_V , то полная величина запасенной энталпии будет $\varepsilon_{22}\Phi_V$. При разбавлении такого раствора вся запасенная энталпия будет выделяться как энталпия разбавления раствора данной концентрации.

Объемная доля метастабильных вакансий в структуре раствора зависит от содержания растворителя, поскольку растворитель выступает в роли пластификатора стеклообразной структуры. Процесс пластификации в рамках модели был рассмотрен как квазихимическая реакция между молекулой растворителя и вакансией, и было получено [13] выражение для объемной доли метастабильных вакансий в растворе произвольной концентрации

$$\Phi_V = \Phi_V^0 \Phi_2^{(1/\Phi_V^0) - 2}, \quad (4)$$

где Φ_V^0 – объемная доля метастабильных вакансий в структуре индивидуального стеклообразного полимера.

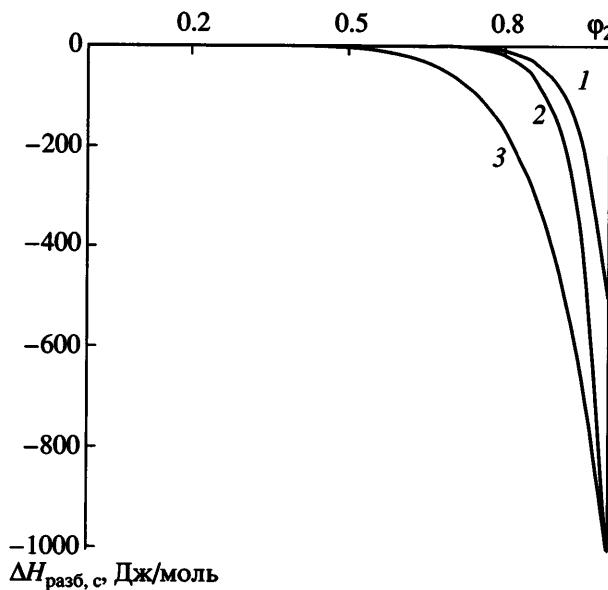


Рис. 3. Теоретическая зависимость вклада метастабильной стеклообразной структуры в энталпию разбавления: 1 – $\phi_v^0 = 0.05$, $\epsilon_{22} = -10$ кДж/моль; 2 – $\phi_v^0 = 0.05$, $\epsilon_{22} = -20$ кДж/моль; 3 – $\phi_v^0 = 0.1$, $\epsilon_{22} = -10$ кДж/моль.

С учетом выражения (4) вклад в энталпию разбавления, обусловленный метастабильной природой стекла, приобретает следующий вид:

$$\Delta H_{\text{разб, с}} = \epsilon_{22} \phi_v^0 \Phi_v^{(1/\phi_v^0)-2} \quad (5)$$

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб, с}}$ при разных значениях параметров ϵ_{22} и ϕ_v^0 . Видно, что вклад стеклообразного состояния в энталпию разбавления выражается резко спадающей кривой, лежащей в области отрицательных значений энталпии и ограниченной областью концентрированных растворов полимера.

Экспериментальные концентрационные зависимости энталпии разбавления для ряда типичных стеклообразных полимеров приведены на рис. 4. Во всех случаях кривые представляют собой линейную комбинацию вклада, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями (уравнение (26)), и вклада метастабильной стеклообразной структуры, определяемого выражением (5):

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{разб, взаим}} + \Delta H_{\text{разб, с}} \quad (6)$$

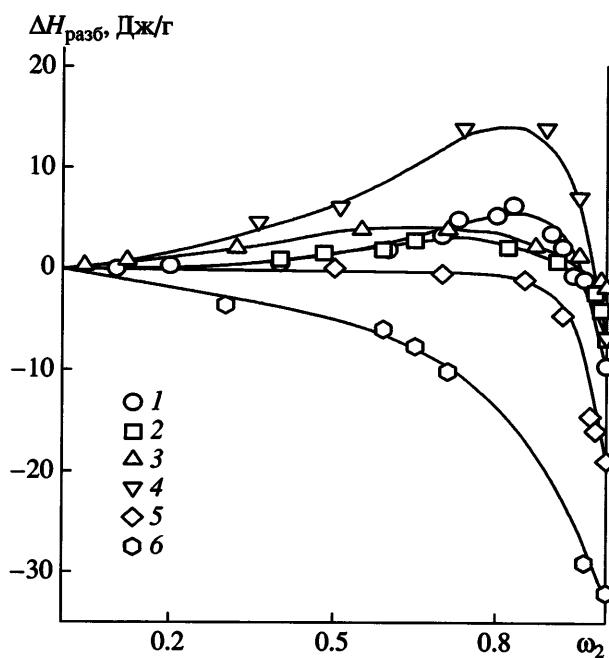


Рис. 4. Концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов стеклообразных полимеров ПС–циклогексан (1), ПС–декалин (2), ПВА– CCl_4 (3), поли-1-винилпиразол–толуол (4), ПС–этилбензол (5), ПС–хлороформ (6). $T = 33$ (1), 35 (2), 27 (3), 34 (4) и 25°C (5, 6).

Вклад $\Delta H_{\text{разб, с}}$ всегда отрицателен, а вклад $\Delta H_{\text{разб, взаим}}$ может иметь разные знаки в зависимости от знака параметра χ_H . Значения данного параметра, а также параметров стеклообразной структуры для систем, представленных на рис. 4, приведены в табл. 1. Если параметр $\chi_H < 0$, то концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ полностью лежит в области отрицательных значений (например, для системы ПС–хлороформ), а если $\chi_H > 0$, то она является знакопеременной (например,

Таблица 1. Параметры парного взаимодействия и метастабильной структуры для ряда систем стеклообразный полимер–растворитель (в расчете на единицу вандер-ваальсова объема)

Система	$\chi_H RT$, Дж/моль	ϵ_{22} , Дж/моль	ϕ_v^0
ПС–циклогексан (306 К)	154	-7890	0.08
ПВА– CCl_4 (300 К)	74	-5020	0.05
ПС–декалин (308 К)	155	-2140	0.09
Поли-1-винилпиразол–толуол (307 К)	-386	-12710	0.08
ПС–этилбензол (298 К)	0	-8170	0.06
ПС–хлороформ (298 К)	-220	-8010	0.08

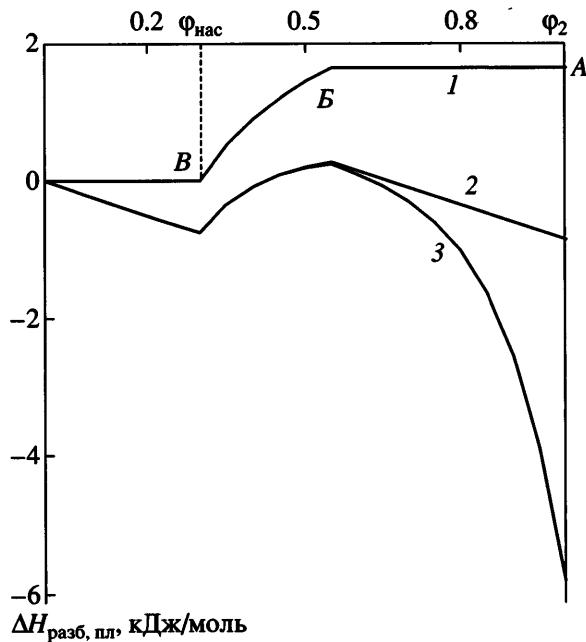


Рис. 5. Теоретическая зависимость вклада плавления кристаллитов в энталпию разбавления растворов частично кристаллического полимера: 1 – в атермическом растворителе при $T > T_c$; 2 – с учетом парных взаимодействий при $T > T_c$; 3 – с учетом парных взаимодействий при $T < T_c$. $\Delta H_{\text{пл}} = 1.64 \text{ кДж/моль}$, $\alpha = 0.6$, $\Phi_{2, \text{нас}} = 0.3$, $\chi = -1$, $\Phi_V^0 = 0.1$, $\epsilon_{22} = -33.2 \text{ кДж/моль}$.

в системе ПС–декалин). Последний вид зависимости типичен для растворов стеклообразных полимеров вблизи ВКТР [12, 13].

ВЛИЯНИЕ УЧАСТКОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРЕ НА ЭНТАЛЬПИЮ РАЗБАВЛЕНИЯ

Наличие в структуре полимера кристаллических участков, разумеется, вносит свой вклад ($\Delta H_{\text{разб, пл}}$) в спектр межмолекулярных взаимодействий в растворе и, следовательно, в величину энталпии разбавления. Этот вклад представляет собой энталпию плавления кристаллитов и по физическому смыслу всегда является положительным.

Подробный анализ ожидаемого характера концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ для смесей частично кристаллического полимера с атермическим растворителем был дан в работе [15] для случая, когда аморфная часть полимера наход-

ится в высокоэластическом состоянии ($T > T_c$). Схематично эта зависимость представлена кривой 1 на рис. 5. Ордината точки А на кривой 1 (рис. 5) соответствует $\Delta H_{\text{раст}}$, которая равна $\Delta H_{\text{пл}}$ кристаллических областей. При добавлении в систему растворителя он вначале распределяется в аморфной части полимера, количество кристаллитов остается неизменным, и $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ не изменяется с составом вплоть до точки Б, где раствор в аморфной фазе становится насыщенным относительно кристаллитов при данной температуре. В смесях, где концентрация полимера меньше, чем в точке Б, количество кристаллитов пропорционально уменьшается, и $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ также снижается вплоть до точки В, которая соответствует пределу растворимости частично кристаллического полимера $\Phi_{2, \text{нас}}$. Зависимость $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ от количества предварительно добавленного растворителя является линейной, однако концентрация раствора, выраженная в массовых, мольных или объемных долях, – нелинейная функция количества компонента в растворе, поэтому участок BV на графике представляет собой не прямую, а кривую линию, подчиняющуюся простому уравнению

$$\Delta H_{\text{разб, пл}}(\Phi_2) = \Delta H_{\text{раст}} \frac{\Phi_2 - \Phi_{2, \text{нас}}}{\Phi_2(1 - \Phi_{2, \text{нас}})} \quad (6)$$

Абсцисса точки B на графике зависит от концентрации насыщенного раствора $\Phi_{2, \text{нас}}$ и степени кристалличности полимера α . Несложные рассуждения приводят к следующей взаимосвязи:

$$\Phi_{2, B} = \frac{\Phi_{2, \text{нас}}}{1 - \alpha(1 - \Phi_{2, \text{нас}})}$$

Расширим проведенное выше рассмотрение концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ кристаллического полимера при $T > T_c$ на случай раствора, между компонентами которого имеется взаимодействие [16]. Энталпия разбавления представляет собой сумму вклада $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ и вклада $\Delta H_{\text{разб, взаим}}$, определяемого выражением (2б). Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ в растворе частично кристаллического полимера будет представлять собой комбинацию зависимости, изображенной кривой 1 (рис. 5), и линейной зависимости (2б), что описывает кривая 2 на рис. 5. Видно, что “включение” энергетически сильных межмолекулярных взаимодействий при растворе-

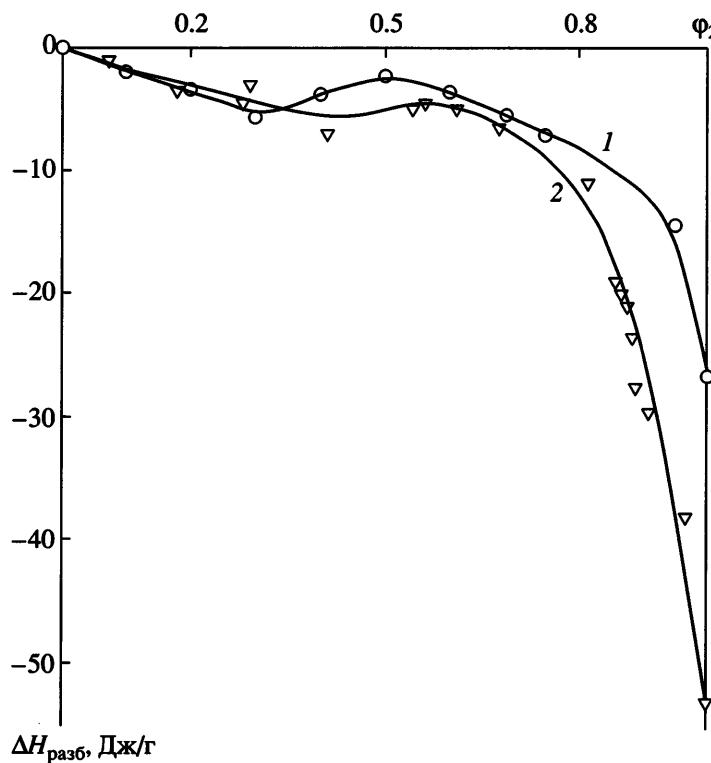


Рис. 6. Концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов ПВС в воде (1) и поликарбоната в хлороформе (2) при 25°C.

нии кристаллического полимера приводит к появлению трех наклонных участков на кривой $\Delta H_{\text{разб.}}$.

Наиболее общий случай отвечает ситуации, когда в полимере имеются как участки с кристаллическим упорядочением, так и участки с метастабильной стеклообразной структурой [16, 17]. Тогда концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб.}}$ при $T < T_c$ выражается кривой 3 на рис. 5, в которой учтен вклад $\Delta H_{\text{разб.}, c}$, определяемый выражением (5). Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб.}}$, содержащая вклады всех рассмотренных выше энергетических процессов, имеет весьма сложный вид: на ней имеются минимум и максимум, обвязанные своим происхождением наличию кристаллических включений, линейный участок в области небольших концентраций, обусловленный парными взаимодействиями, и участок резкого спада при высокой концентрации полимера, связанный с метастабильностью стеклообразных аморфных структур.

На рис. 6 представлены экспериментальные концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб.}}$ для двух частично кристаллических полимеров – ПВС и ПК. Видно, что эти зависимости хорошо соответ-

ствуют модельным представлениям. Анализ подобных кривых позволяет получить количественную информацию о параметре парных взаимодействий в растворе, степени кристалличности полимера и параметрах метастабильной стеклообразной структуры [16, 17]. Следует отметить, что концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб.}}$ являются очень чувствительными к присутствию кристаллических участков.

ЭНТАЛЬПИЯ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ И НАБУХАНИЯ ГЕЛЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы и гели полиэлектролитов характеризуются наличием разнообразных электростатических взаимодействий между всеми видами макроионов, противоионов и ионных пар, присутствующих в системе. Эти дальнодействующие силы принципиально отличаются от короткодействующих парных межмолекулярных взаимодействий. В растворах и гелях полиэлектролитов появляется новый вклад в энталпию раствора, отличный от рассмотренных выше, что сказывается на форме спектра межмолекулярных взаи-

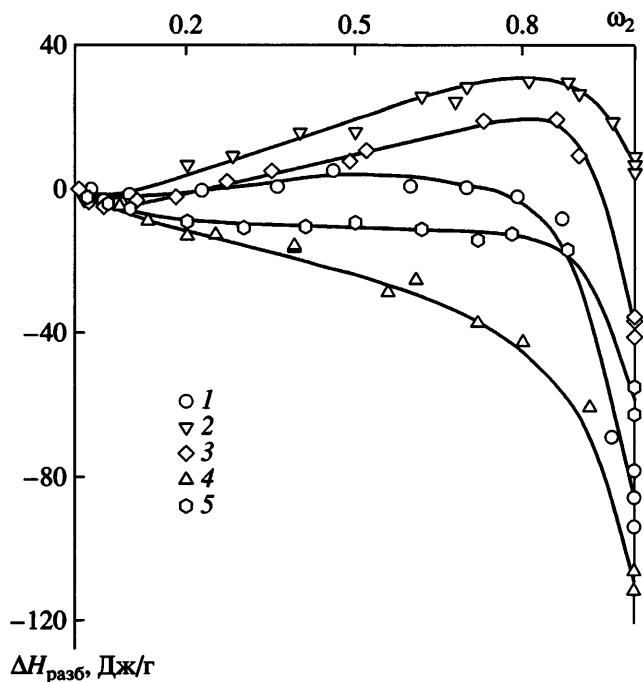


Рис. 7. Концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов и энталпии набухания гелей полиэлектролитов в воде при 25°C: 1 – гель ПМАК (13% солевых групп), 2 – гель ПАК (11% солевых групп), 3 – гель ПАК (39% солевых групп), 4 – раствор ацетата алкилированного хитозана, 5 – раствор ацетата хитозана.

модействий в растворе (геле) и, как следствие, на форме концентрационной зависимости энталпии разбавления (набухания). Следует отметить, что для растворов полиэлектролитов отсутствует понятие бесконечно разбавленного раствора, поскольку дальнодействующие электростатические силы не насыщаются при любом разведении раствора. Поэтому при рассмотрении концентрационных зависимостей энталпии разбавления следует точно указывать конечную концентрацию раствора. Наиболее универсальный характер имеют кривые, относящиеся к состоянию полуразбавленного раствора полиэлектролита. В данном случае конечной концентрацией является концентрация перекрывания клубков. Для гелей полиэлектролитов энталпия набухания по понятным причинам всегда относится к области полуразбавленных растворов.

Экспериментальные концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов полиэлектролитов в воде и энталпии набухания ряда полиэлектролитных гидрогелей представлены на рис. 7 [18]. По своей форме кривые напоминают

концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ растворов стеклообразных полимеров (рис. 4), за исключением начального участка при малых концентрациях полимера, который характеризуется значительной положительной кривизной. Наличие такого участка является типичным для растворов и гелей полиэлектролитов. Концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ представляют собой сумму трех вкладов:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{разб, взаим}} + \Delta H_{\text{разб, с}} + \Delta H_{\text{разб, эл}} \quad (7)$$

Первый и второй вклады в $\Delta H_{\text{разб}}$ были рассмотрены выше, что же касается вклада электростатических взаимодействий $\Delta H_{\text{разб, эл}}$, то один из вариантов его оценки был предложен в работах [19, 20].

Для системы перекрывающихся заряженных цепей в растворе в рамках скейлингового подхода было получено выражение для энергии раствора, учитывающее следующие виды электростатических взаимодействий.

A. Энергия противоионов, “конденсированных” на полионе:

$$E_1 = \frac{e^2 N_A}{2b\epsilon} (1 - \beta^2) \ln \Phi_2 \quad (8)$$

Здесь e – элементарный заряд, N_A – число Авогадро, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, b – среднее расстояние между зарядами в цепи, β – средняя концентрация “свободных” противоионов в растворе, которая может быть найдена как решение уравнения [21]

$$\ln \frac{1 - \beta}{\beta} = \ln \frac{\Phi_2^{1 - \mu\beta}}{1 - \Phi_2},$$

где μ – параметр плотности заряда цепи полиэлектролита

$$\mu = \frac{e^2}{\epsilon k T b}$$

B. Энергия выпрямленной конформации макромолекулы, обусловленной отталкиванием заряженных звеньев полииона

$$E_2 = \frac{e^2 N_A}{b} \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^{10/7} \mu^{-2/7} \quad (9)$$

В. Энергия “свободных” противоионов в растворе в приближении Дебая–Хюкеля

$$E_3 = -\frac{e^2 N_A}{b} \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^{3/2} \sqrt{8\pi\epsilon\phi} \quad (10)$$

Общая энергия раствора полиэлектролита представляет собой сумму

$$E_{\text{р-ра, эл}} = E_1 + E_2 + E_3, \quad (11)$$

а энталпия разбавления рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{разб, эл}} = E_{\text{р-ра, эл}}(\Phi_2, \text{кон}) - E_{\text{р-ра, эл}}(\Phi_2, \text{нач}) \quad (12)$$

($\Phi_2, \text{ нач}$ и $\Phi_2, \text{ кон}$ – концентрация раствора до и после разбавления).

На рис. 8 представлена концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ для раствора модельного полиэлектролита при разной плотности электрического заряда на макромолекуле. Видно, что вклад электростатических взаимодействий описывается кривой, полностью лежащей в области отрицательных значений энталпии. При увеличении плотности заряда на полимерной цепи отрицательные значения $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ закономерно возрастают. Зависимость $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ является вогнутой в области малых концентраций раствора и практически линейной в области средних и высоких концентраций, что качественно соответствует характеру экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$. Применение уравнений (8)–(12) позволяет вычленить электростатический вклад из экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$ и оценить отдельно вклад парных межмолекулярных взаимодействий в растворе. Для систем, показанных на рис. 7, рассчитанные таким образом значения параметра χ_n приведены в табл. 2.

Хотя представленные данные имеют лишь иллюстративный характер, демонстрирующий возможности анализа кривых энталпии разбавления, некоторые закономерности заслуживают комментария.

Во-первых, обращают на себя внимание положительные значения χ_n для растворов полиэлектролитов на основе ПАК и ПМАК; это свидетельствует о том, что основным фактором полиэлектролитного набухания в данном случае является выигрыш энтропии за счет противоионов.

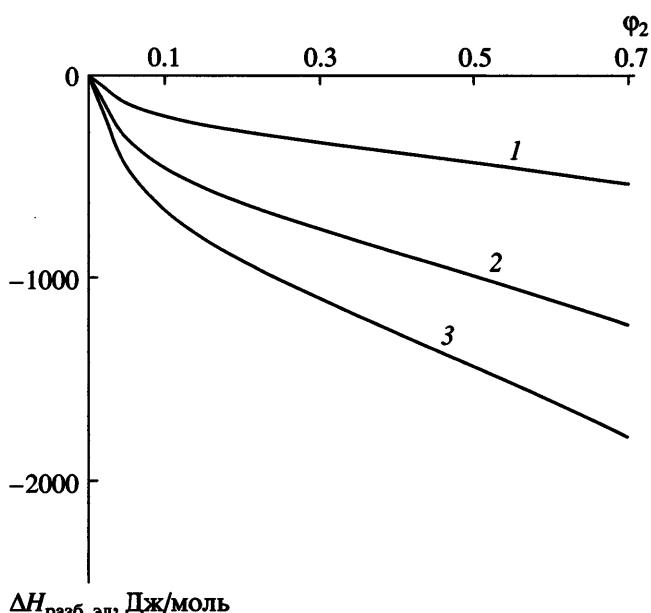


Рис. 8. Теоретическая зависимость вклада электростатических взаимодействий в энталпию разбавления растворов полиэлектролитов при доле заряженных звеньев 11 (1), 25 (2) и 39% (3).

Во-вторых, при увеличении степени нейтрализации полиэлектролита возрастают положительные значения χ_n , что указывает на ослабление парных взаимодействий в растворе, вызванное, вероятно, разрушением структуры воды за счет увеличения числа противоионов.

В-третьих, введение гидрофобных заместителей в цепь, что реализуется при переходе от ПАК к ПМАК и от хитозана к алкилированному хитозану, приводит к уменьшению значений χ_n , т.е. усилию взаимодействия полимеров с водой. Эта закономерность наблюдается и для других полимеров [20], носит достаточно общий характер и свидетельствует в пользу того, что гидро-

Таблица 2. Параметры парного взаимодействия χ_n для ряда водных растворов и гелей полиэлектролитов при 25°C (в расчете на единицу ван-дер-ваальсова объема)

Полимер	χ_n	χ_n^{RT} , кДж/моль
Гель ПМАК (13% солевых групп)	1.00	2.48
Гель ПАК (11% солевых групп)	2.05	5.07
Гель ПАК (39% солевых групп)	2.76	6.82
Раствор ацетата алкилированного хитозана	-0.21	-0.52
Раствор ацетата хитозана	-0.01	-0.03

фобная гидратация неполярных заместителей в цепи полимера является энергетически выгодным процессом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше примеры экспериментальных калориметрических данных для разнообразных систем полимер–растворитель свидетельствуют о том, что вид концентрационной зависимости энталпии разбавления растворов полимеров и энталпии набухания полимерных гелей является чувствительной характеристикой как энергии различных видов межмолекулярных взаимодействий в системе, так и особенностей фазового и релаксационного состояния полимера. Поскольку энталпия разбавления, как всякая энергетическая характеристика, – экстенсивная функция состояния, она может быть представлена в виде суммы нескольких вкладов, отвечающих за определенные типы взаимодействий в системе. Все рассмотренные в статье вклады, связанные с парным взаимодействием компонентов, с метастабильностью стеклообразной структуры полимера, с наличием кристаллических участков в цепи, а также с полиэлектролитными эффектами, имеют четко выраженные особенности, которые позволяют легко обнаружить их присутствие в экспериментальных зависимостях. Основываясь на этих особенностях, можно уверенно интерпретировать любую, даже самую сложную, зависимость энталпии разбавления в системах полимер–растворитель.

Такая специфичность концентрационной зависимости энталпии разбавления действительно позволяет сравнить ее со спектром, форма которого свидетельствует об определенных взаимодействиях в системе. Расшифровка такого спектра межмолекулярных взаимодействий в растворе или геле полимера, конечно, требует адекватного теоретического описания. Представленные в статье теоретические модели оправдали себя во всех известных до сих пор случаях, с их помощью можно количественно разделить перечисленные выше вклады и оценить их относительную значимость для конкретных систем. Тем самым мы считаем, что представленный подход может служить надежной основой для термодинамического анализа полимерных растворов.

Вместе с тем, по нашему мнению, подход требует уточнений, в частности, это касается учета электростатических взаимодействий в полиэлектролитах. Некоторые типы взаимодействий пока еще не нашли адекватного теоретического описания, особенно это относится к кооперативным взаимодействиям молекул растворителя типа гидрофобной гидратации. На сегодняшний день данный вид взаимодействия в водных растворах удовлетворительно описывается параметром χ_n , однако ясно, что физическая природа гидрофобной гидратации совершенно иная.

В целом мы надеемся, что в настоящей работе нам удалось продемонстрировать далеко не исчерпанный потенциал калориметрического метода для исследования межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей растворов и гелей полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-08-17948 и 05-03-32888) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (проекты Y3-C1-05-19 и PJ07-005-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. P. 672.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
5. Тагер А.А., Каргин В.А. // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
6. Schulz G.V., Hellfritz H. // Z. Electrochem. 1953. B. 57. № 9. S. 835.
7. Schulz G.V., Gunner K., Gerrenz H. // Z. Physik. Chem. Neu Folde. 1955. B. 4. № 3–4. S. 192.
8. Липатов С.М., Меерсон С.И. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 4. С. 447.
9. Alfrey T., Goldfinger G., Mark H. // J. Appl. Phys. 1943. V. 14. P. 700.
10. Jenkel E., Gorke K. // Z. Elektrochem. 1956. B. 60. № 6. S. 579.

11. Цветков В.Г., Цветкова Л.Я. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1822.
12. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
13. Safronov A.P., Adamova L.V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2653.
14. Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 655.
15. Сафронов А.П., Ковалев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
16. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
17. Сафронов А.П., Зырянова А.Н., Габдрахикова Ю.М., Остроушко А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1740.
18. Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakham F.A. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1431.
19. Safronov A.P., Zubarev A.Yu. // Polymer. 2002. V. 43. P. 743.
20. Сафронов А.П. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. техн. ун-та, 2000.
21. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

The Enthalpy of Dilution as a Direct Characteristic of the Energy Spectrum of Intermolecular Interaction in Polymer Solutions and Gels

A. P. Safronov and T. V. Terziyan

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: Alexander.safronov@usu.ru*

Abstract—Calorimetric data on the concentration dependences of the enthalpy of dilution of polymer solutions are analyzed. The profiles of concentration dependences strongly depend on the nature of intermolecular interactions in polymer solutions and gels and on the specific features of their structure, including phase and relaxation states. Therefore, the concentration dependence of the enthalpy of dilution is treated as a spectral curve containing information on the energy state of the polymer solution and gel as a function of concentration. Theoretical models are considered that allow estimation of quantitative contributions from paired intermolecular and electrostatic interactions in solutions and contributions provided by the metastable state of a glassy polymer and by the presence of crystalline ordering.