

**А. И. Смирнова
И. И. Осовская
А. М. Бочек**

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

А. И. Смирнова
И. И. Осовская
А. М. Бочек

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2024

УДК 678.027 (075)

ББК 24.7я7

С 506

Рецензенты:

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Филиала государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений»

А. В. Теньковцев;

кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Н. Евдокимов

Смирнова, А. И.

С 506 Термодинамика растворов полимеров: учебно-методическое пособие / А. И. Смирнова, И. И. Осовская, А. М. Бочек. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2024. — 43 с.

Учебно-методическое пособие соответствует рабочей программе и учебным планам дисциплины «Термодинамика растворов полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», и включает теоретический материал и лабораторные работы по разделам курса, раскрывающие основные термодинамические и физико-химические свойства полимеров.

В учебно-методическом пособии рассмотрены термодинамические свойства растворов полимеров с использованием теории Флори-Хаггинса, диаграммы состояния растворов полимеров, свойства макромолекул в хороших растворителях в разбавленном, полуразбавленном состояниях. В учебно-методическом пособии представлены рекомендации для выполнения и оформления лабораторных работ.

Учебно-методическое пособие предназначено для магистров очной формы обучения.

УДК 678.027 (075)

ББК 24.7я7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2024

© Смирнова А. И., Осовская И. И.,

Бочек А. М., 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПРИРОДА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ.....	5
2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	8
3. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ.....	10
4. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ.....	29
Лабораторная работа № 1. Термодинамические функции растворения полимеров. Осмометрия.....	32
Лабораторная работа № 2. Растворимость. Термодинамические условия равновесия.....	35
Лабораторная работа № 3. Определение растворимости полимера в растворах гидроксида натрия различных концентраций при 25 °С.....	39
Лабораторная работа № 4. Термодинамическая характеристика растворяющей способности растворителя по отношению к полимерам.....	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика растворов полимеров изучает теоретические и практические знания о растворах полимеров и их смесях.

Эта дисциплина помогает разрабатывать технологические процессы получения и переработки композиционных материалов с участием растворов полимеров.

Установление взаимосвязей между способами синтеза и химической модификации полимеров, с одной стороны, их строением и свойствами – с другой составляет основу химии высокомолекулярных соединений. Для установления таких взаимосвязей, понимания и предсказания свойств природных и синтетических полимерных материалов, необходимо решить задачу точного и всестороннего определения молекулярных характеристик полимерных молекул, таких как молекулярная масса, характер молекулярно-массового распределения, конформация и размеры отдельных макромолекул и др. Вследствие того, что высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, информацию об их молекулярных характеристиках можно получить только при изучении растворов этих веществ. Исследование поведения макромолекул в растворах важно не только для определения их молекулярных характеристик, но имеет и самостоятельное значение, так как многие полимеры используются или перерабатываются в растворенном виде. Кроме того, ряд полимеров специально вводят в раствор для регулирования вязкости и получения гелей, что находит широкое применение в нефтехимической, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Таким образом, знание закономерностей поведения макромолекул в растворах важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. В данном пособии последовательно рассматриваются вопросы, связанные с особенностями растворения полимеров, термодинамикой взаимодействия полимер–растворитель, а также содержит все данные, необходимые для успешного выполнения студентами лабораторных работ.

1. ПРИРОДА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Вопрос о природе полимерных растворов долгое время оставался дискуссионным, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц, и растворы полимеров обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных золь (эффект Тиндаля, замедленная диффузия, тиксотропия и др.).

Важность изучения свойств растворов полимеров обусловлена тем, что растворение – практически единственный способ получения изолированных макромолекул. Традиционные методы, такие как испарение, не применимы к полимерам, поскольку энергия, необходимая для перевода макромолекулы в газовую фазу, превышает энергию ковалентной связи в основной цепи. Только в растворе возможно определение таких важнейших характеристик, как молекулярная масса, функции молекулярно-массового распределения, размеры, гибкость и конформация полимерных цепей. Кроме того, многие процессы производства изделий из полимерных материалов включают стадии переработки растворов, и для разработки технологии необходимо понимание всех факторов, влияющих на динамические свойства растворов полимеров.

Свойства растворов макромолекул отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Эти отличия настолько существенны, что растворы полимеров долгое время считали коллоидными, и только работы Штаудингера и Каргина в середине XX века доказали, что растворы полимеров являются истинными растворами (молекулярно-дисперсными, гомогенными (однофазными), самопроизвольно образующимися, равновесными и термодинамически стабильными).

Основные особенности растворов полимеров:

1. Растворение проходит через стадию набухания.
2. Аномально высокая вязкость при малых весовых концентрациях.
3. Аномально низкое осмотическое давление.
4. Оседание при ультрацентрифугировании.
5. Сильное рассеяние света.

Причины всех этих особенностей заключаются в цепочечном строении макромолекул и в их больших молекулярных массах.

В конце 30-х годов Каргиным, Папковым и Роговиным было доказано, что растворы полимеров являются истинными. Истинный раствор – это молекулярно-дисперсная система, для которой характерны следующие признаки:

- самопроизвольность образования и термодинамическая устойчивость, равновесность;
- постоянство концентрации во времени;
- однофазность, гомогенность.

Основным доказательством термодинамической устойчивости системы является подчинение ее правилу фаз Гиббса, основному закону равновесия

гетерогенных систем, который для конденсированных систем (не имеющих газовой фазы) имеет вид:

$$\Phi + C = K + I,$$

где Φ – число фаз, K – число компонентов и C – число степеней свободы, т.е. число переменных, полностью определяющих состояние системы, которое можно произвольно менять без нарушения числа фаз.

Графическим изображением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния (или фазовая диаграмма), которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости (или кривой взаимного смешения компонентов) в координатах «температура – состав» (рис. 1).

Для систем полимер–растворитель состав выражают обычно в весовых или объемных (φ) долях полимера. Область выше кривой соответствует

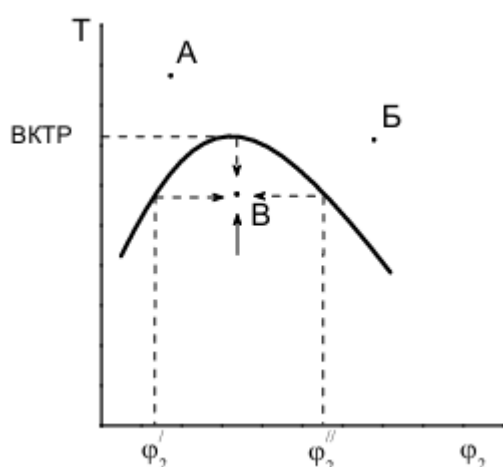


Рисунок 1 – Диаграмма состояния

однофазной, гомогенной системе. Например, в точках А и Б: $1 + C = 2 + 1$, $C = 2$, т.е. температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе.

В точке А имеет место истинный раствор полимера в растворителе, а в точке Б – истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. Область ниже кривой отвечает двухфазной, гетерогенной системе. Так, в точке В система расслаивается на две фазы – раствор полимера в растворителе состава $2 \varphi'$ и раствор растворителя в полимере состава $2 \varphi''$: $2 + C = 2 + 1$, $C = 1$.

Каждой температуре соответствует определенная концентрация вещества в каждой фазе, т.е. одна переменная (температура или концентрация фаз) полностью определяет состояние системы. При этом свойства системы не зависят от пути достижения равновесия: разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания (на рисунке 1 показано стрелками вокруг точки В).

Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Кривые смешения полимер–растворитель всегда резко асимметричны, а именно: они сильно сдвинуты в сторону низких концентраций полимера.

Минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоения в системе, называется верхней критической температурой растворения (ВКТР), а отвечающая ей концентрация – критической концентрацией. Примером систем, обладающих ВКТР, могут служить: ацетилцеллюлоза-хлороформ, полиизобутилен-бензол, полистирол циклогексан.

Существуют системы, характеризующиеся нижней критической температурой растворения (НКТР). НКТР – это максимальная температура,

ниже которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоения в системе. Например, полиэтиленоксид-вода, метилцеллюлоза-вода, нитроцеллюлоза-этиловый спирт обладают НКТР (рисунок 2 а, области разделения системы на две фазы на рисунке 2 заштрихованы).

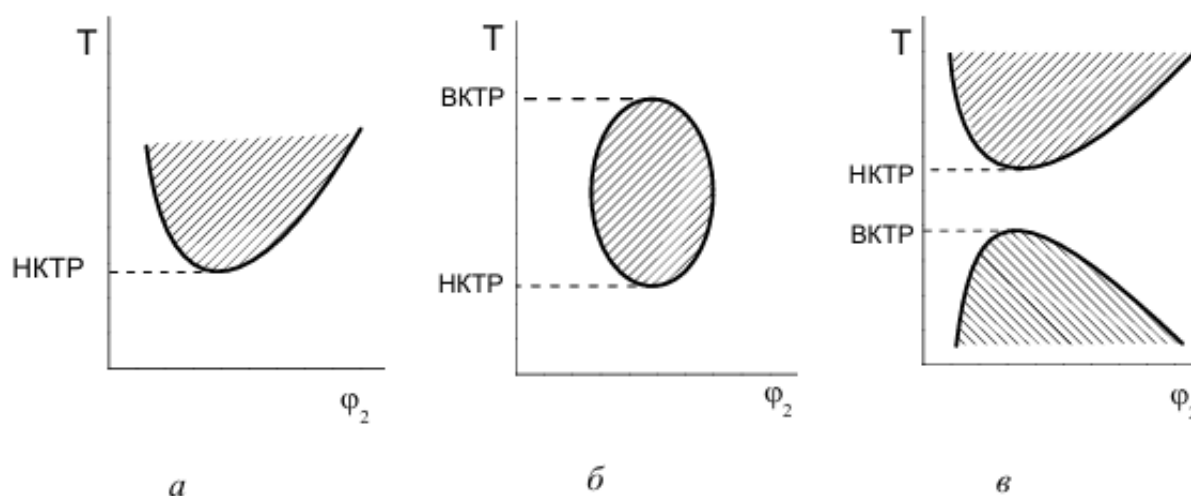


Рисунок 2 – Варианты диаграмм состояния в координатах «температура – состав»

Для некоторых систем полимер–растворитель (например, полипропиленоксид-вода) получены замкнутые кривые растворимости с НКТР и ВКТР, причем НКТР < ВКТР (рис. 2, б). НКТР, лежащая в области ниже температуры кипения растворителя, характерна для сильно взаимодействующих компонентов, например, когда растворение сопровождается образованием водородных связей между молекулами. При нагревании тепловое движение нарушает эти связи, взаимная смешиваемость ухудшается и происходит расслоение системы.

Известен еще один тип НКТР (рис. 2, в), которая лежит выше ВКТР и выше температуры кипения растворителя, но ниже критической температуры перехода жидкость–пар для растворителя. Эта НКТР (точка Роулинсона) наблюдается в случае компонентов, идентичных по химическому строению, но сильно различающихся по размерам. Расслоение системы обусловлено большой разницей в термических коэффициентах расширения компонентов. При повышении температуры растворитель стремится расширяться сильнее, чем полимер, но, находясь в растворе, сделать это не может. В результате растворитель оказывается как бы в более сжатом состоянии, его молекулы ассоциируют, как, впрочем, и молекулы полимера, вызывая фазовое разделение системы. Метод вискозиметрии (рис. 2, в) получен для многих систем полимер–растворитель, например, полиэтилен-алканы, полистирол-циклогексан, поливинилацетат-этилацетат, поливиниловый спирт вода и др.

Применимость правила фаз к системам полимер–растворитель однозначно доказывает, что это термодинамически устойчивые обратимые системы и что растворы полимеров являются истинными. Однако из-за большой разницы в размерах молекул полимера и растворителя равновесие в

растворах полимеров устанавливается медленно (иногда в течение недель и месяцев) и сильно зависит от природы полимера и растворителя, молекулярной массы и концентрации полимера.

2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. Набухание – это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации его макромолекул.

Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в полимере. При соприкосновении полимера с растворителем более подвижные и меньшие по размеру молекулы растворителя проникают в фазу полимера. Они не только заполняют пустоты между макромолекулами (процесс, аналогичный капиллярной конденсации в твердых пористых телах), но и увеличивают расстояния между центрами масс полимерных клубков, не нарушая сплошности полимерного тела, что приводит к значительному увеличению объема полимера. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Так, полимеры пространственного строения могут только ограниченно набухать, образуя студни. Способность полимеров к набуханию характеризуют степенью набухания (β), которую определяют, как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 – масса и объем исходного полимера; m и V – масса и объем набухшего полимера.

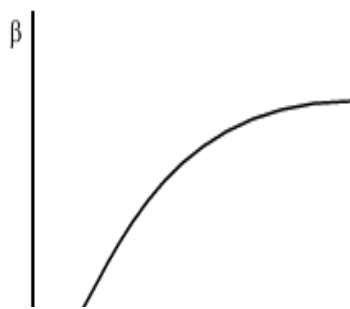


Рисунок 3 – зависимость степени набухания β от времени t

На рисунке 3 приведена зависимость степени набухания β от времени t . Максимальная или равновесная степень набухания у разных полимеров различна. Она определяется как природой полимера и растворителя, сродством между ними, так и плотностью пространственной сетки полимера. При этом пространственная сетка в полимере может существовать за счет химических связей между макромолекулами и/или физических узлов (взаимодействий, зацеплений и т.п.) между цепями.

В случае полимеров линейного строения, при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное, т.е. в растворение полимера. Малоподвижные макромолекулы начинают диффундировать в растворитель до образования гомогенного раствора.

Поскольку растворы полимеров являются истинными, их образование сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т.е.

$$\Delta G_{\text{см}} = (G_{p-\text{ра}} - \Sigma G_{\text{комп}}) < 0, \quad (1)$$

где $G_{p-\text{ра}}$ – изобарно-изотермический потенциал раствора; $\Sigma G_{\text{комп}}$ – сумма изобарно-изотермических потенциалов компонентов до растворения.

Так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H = H_{p-\text{ра}} - \Sigma H_{\text{комп}}$ и $\Delta S = S_{p-\text{ра}} - \Sigma S_{\text{комп}}$, т.е. изменения, соответственно, энтальпии и энтропии системы при растворении, то самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях:

1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. Растворение сопровождается возрастанием энтропии и выделением тепла (растворение экзотермическое). В этом случае энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными.

2) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Растворение при этом также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии. Это наблюдается, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул. При повышении температуры, когда $|\Delta H| \leq |T\Delta S|$ происходит расслоение системы, т.е. система обладает НКТР.

3) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ при условии $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Растворение происходит за счет возрастания энтропии и сопровождается поглощением тепла, т.е. растворение эндотермическое. Это наблюдается в случае гибкоцепных полимеров и неполярных растворителей. При понижении температуры, когда $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$, в системе наблюдается расслоение, т.е. система обладает ВКТР.

4) $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$. Растворение осуществляется за счет возрастания энтропии и сопровождается нулевым тепловым эффектом (растворение атермическое). Это наблюдается в некоторых случаях при растворении полимера в своем гидрированном мономере (например, полиизобутилен в изооктане, поливинилацетат в этилацетате). Как известно, величина $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ характеризует изменение внутренней энергии (ΔU) и изменение объема системы при растворении. Поэтому условие $\Delta H = 0$ означает, что взаимодействие, как и плотность упаковки молекул, не изменяются при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости. Действительно, плотность полимера в высокоэластическом состоянии (например, полиизобутилен при комнатной температуре) близка к плотности низкомолекулярной жидкости.

В случае разбавленных растворов низкомолекулярных веществ условие $\Delta H=0$ обычно приводит к подчинению их законам идеальных растворов.

Однако растворы полимеров, даже будучи атермическими, обнаруживают существенные отклонения от идеального поведения.

3. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

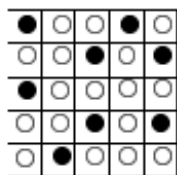
Полуразбавленные растворы

Теория растворов полимеров Флори–Хаггинса. Для выяснения особенностей термодинамического поведения вещества в растворе проводят теоретическое рассмотрение проблемы, используя различные модельные приближения к реальной системе. Теоретически выводят уравнения, связывающие термодинамические параметры с молекулярными константами вещества в растворе и затем сопоставляют выведенные уравнения с результатами эксперимента.

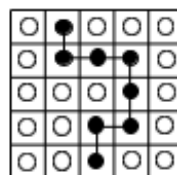
Простейшей моделью является идеальный раствор. Идеальным называют раствор, при образовании которого не выделяется и не поглощается тепло, а объем раствора равен сумме объемов компонентов, т.е. энтальпия и объем являются аддитивными свойствами системы:

$$\begin{aligned} H_{p-ра} &= \sum H_{комп}, & \Delta H_{см} &= 0 \\ V_{p-ра} &= \sum V_{комп}, & \Delta V_{см} &= 0 \end{aligned}$$

Для расчета энтропии смешения идеального раствора используется модель квазикристаллической решетки, согласно которой раствор представляют в виде решетки (рис. 4, а), каждая ячейка которой занята либо молекулой растворителя (светлые кружки на рис. 4, а), либо молекулой растворенного вещества (черные кружки на рис. 4, а). Представление раствора в виде решетки является достаточно разумным, так как в растворах существует ближний порядок, и, с некоторыми оговорками, можно говорить о координационном числе частиц, из которых состоит раствор.



а



б

Рисунок 4 – Модель квазикристаллической решетки

Энтропия смешения при образовании такого раствора обусловлена только перестановками молекул растворителя и растворенного вещества и называется геометрической или комбинаториальной. Значение энтропии в этом случае легко рассчитать по формуле Больцмана: $S = k \cdot \ln W$, где k – постоянная

Больцмана; W – термодинамическая вероятность, т.е. число способов размещения молекул в системе. Термодинамическая вероятность равна числу перестановок частиц двух сортов:

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

где N_1 и N_2 – числа молекул растворителя и растворенного вещества; $N_1!$ и $N_2!$ – учитывают однородные перестановки.

$$\text{Тогда } \Delta S_{\text{см.д.}} = S_{\text{р-ра}} - \sum S_{\text{комп}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

Преобразуя это выражение, получим уравнение Гиббса для идеальной энтропии смешения:

$$\Delta S_{\text{см.д.}} = -k(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2), \quad (2)$$

где X_1 и X_2 – мольные доли компонентов, соответственно равные:

$$X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ и } X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

Отсюда изобарно-изотермический потенциал идеального раствора:

$$\Delta G_{\text{см.ид.}} = T \Delta S_{\text{см.ид.}} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2), \quad (3)$$

где R – газовая постоянная; n_1 и n_2 – числа молей компонентов.

Таким образом, образование идеального раствора сопровождается: $\Delta H_{\text{см.}} = 0$, $\Delta V_{\text{см.}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см.}} = \Delta S_{\text{см.ид.}} > 0$. Сразу следует заметить, что растворы полимеров никогда не удовлетворяют совокупности этих условий.

Теоретическое рассмотрение полимерного раствора провели независимо друг от друга Флори и Хаггинс в 1941 году. Простейшим случаем является модель атермического раствора полимера, в котором взаимодействие между компонентами отсутствует, а энтропия смешения определяется только перестановками частиц раствора. Но, в отличие от идеального раствора, при расчете комбинаториальной энтропии смешения полимерного раствора необходимо учесть значительную разницу в размерах макромолекул и молекул растворителя. При рассмотрении были сделаны следующие основные допущения, отраженные на рисунке 4, б.

1. Поскольку длинная цепная молекула полимера не может целиком поместиться в одной ячейке квазикристаллической решетки, то каждая макромолекула рассматривается как состоящая из Z кинетически независимых отрезков, называемых сегментами (черные кружки на рис. 4, б), которые могут в процессе теплового движения обмениваться местами друг с другом и с

молекулами растворителя (светлые кружки на рисунке 4, б); такая цепь должна быть достаточно гибкой.

2. Каждый сегмент занимает в решетке ячейку, эквивалентную молекуле растворителя, и при смешении объем системы не изменяется ($\Delta V_{см.} = 0$), а поскольку смешение атермическое, то и $\Delta H_{см.} = 0$.

3. Энтропия смешения полимера с растворителем определяется только числом способов расположения молекул растворителя и сегментов макромолекул (комбинаториальная составляющая энтропии смешения $\Delta S_{см.комб.}$). Однако взаимосвязанность сегментов в цепях приводит к ограничению числа возможных перестановок. Поэтому ее необходимо учитывать, это осуществляют путем введения координационного числа: если для молекул растворителя координационное число, т.е. число доступных ячеек, равно γ , то для сегментов на концах цепей ($\gamma-1$) и для неконцевых сегментов ($\gamma-2$).

4. Все рассмотрение Флори–Хаггинса относится к полуразбавленным растворам, когда полимерные цепи сравнительно равномерно распределены по объему раствора.

Расчет комбинаториальной энтропии смешения N_1 молекул растворителя и N_2 цепей, каждая из которых состоит из Z сегментов, приводит к выражению:

$$\Delta S_{см.комб.} = -k \left(N_1 \frac{N_1}{N_1 + N_2 Z} + N_2 \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z} \right) \quad (4)$$

Учитывая принятое допущение о равенстве объемов молекулы растворителя и сегмента полимера, можно записать:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_1 V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \varphi_1 \text{ и } \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_2 Z V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \varphi_2,$$

где V_1 – объем молекулы растворителя; φ_1 и φ_2 – объемные доли растворителя и полимера. Тогда:

$$\Delta S_{см.комб.} = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (5)$$

Формула (5) отличается от формулы (2) для идеальной энтропии смешения тем, что она учитывает объем полимерной молекулы, который в Z раз больше объема молекулы растворителя. Например, энтропия смешения, рассчитанная по формуле (5), для системы натуральный каучук–бензол, дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом, т.е. модель Флори–Хаггинса с принятыми допущениями вполне удовлетворительно описывает поведение гибкоцепных полимеров в растворе.

Зная $\Delta S_{см.}$, можно записать выражение для изобарно-изотермического потенциала для случая атермического смешения полимера с растворителем:

$$\Delta G_{см.} = -T \Delta S_{см.} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (6)$$

где n_1 и n_2 – числа молей, соответственно, растворителя и полимера. Отсюда, химический потенциал растворителя равен:

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z}\right) \varphi_2 \right] \quad (7)$$

$$\text{Так как: } \Delta\mu_1 = RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_1^0}, \quad (8)$$

где P_1 и P_1^0 – давление пара растворителя, соответственно, над раствором и чистым растворителем, то, сопоставляя (7) и (8), можно вывести выражение для относительной упругости пара растворителя над раствором полимера $\frac{P_1}{P_1^0}$ или для относительного понижения упругости пара растворителя над раствором:

$$\left(\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \right) : \frac{P_1}{P_1^0} = X_1 - \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2 \text{ или } \left(\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \right) = X_2 + \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2, \quad (9)$$

где $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ – парциальные молярные объемы растворителя и полимера.

Сравним полученные выражения (9) с уравнениями закона Рауля для идеальных растворов: $\frac{P_1}{P_1^0} = X_1$ или $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$. Дополнительный член в уравнениях (9) свидетельствует о том, что атермический раствор полимера отклоняется от идеального поведения. Следовательно, учет лишь разницы в размерах макромолекул и молекул растворителя при допущении $\Delta H_{\text{см.ид.}} = 0$ и $\Delta V_{\text{см}} = 0$ приводит раствор полимера к неподчинению законам для идеальных растворов. Причиной отклонения от идеальности атермического полимерного раствора является большая разница в размерах молекул полимера и растворителя. Действительно, при $Z = 1$ уравнение (4) переходит в уравнение (2) для $\Delta S_{\text{см.ид.}}$ и, соответственно, уравнение (6) переходит в уравнение (3) для $\Delta G_{\text{см.ид.}}$.

В термодинамике растворов положительным отклонением от идеального поведения (например, от закона Рауля) называют ситуацию, когда парциальное давление растворителя над раствором больше, чем идеальное (рис. 5 а, б).

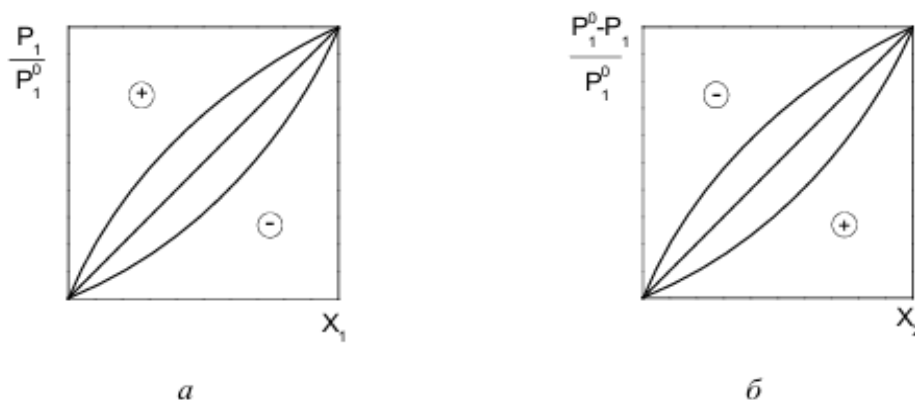


Рисунок 5 – Парциальное давление растворителя над раствором согласно закону Рауля

В этом случае $\Delta G_{см} > \Delta G_{см.ид.}$, т.е. компоненты смешиваются хуже, чем в идеальном растворе: молекулы растворителя в большей степени переходят в газовую фазу, а растворенное вещество находится как бы в ассоциированном состоянии.

Отрицательным называют отклонение от закона Рауля, при котором парциальное давление растворителя над раствором меньше, чем идеальное (рис. 5 а, б). При этом $\Delta G_{см} < \Delta G_{см.ид.}$, т.е. компоненты хорошо взаимодействуют, сродство их выше, чем в идеальном растворе, число молекул растворителя в газовой фазе меньше. Как следует из уравнений (9), атермический раствор полимера обнаруживает отрицательное отклонение от идеальности. Учитывая условия идеальности растворов, отклонение от идеального поведения раствора, для которого $\Delta H_{см.ид.} = 0$ и $\Delta V_{см} = 0$, очевидно обусловлено несоблюдением условия $\Delta S_{см} = \Delta S_{см.ид.}$. Действительно, из сопоставления уравнений (1) и (4) можно рассчитать избыточную энтропию смешения ($\Delta S_{см.изб.}$), равную:

$$\Delta S_{см.изб.} = \Delta S_{см.комб.} - \Delta S_{см.ид.} = \left[-k \left(N_1 \ln \frac{\varphi_1}{X_1} + N_2 \ln \frac{\varphi_2}{X_2} \right) \right] > 0$$

Теперь, если представить изобарно-изотермический потенциал любого раствора в виде двух слагаемых:

$$\Delta G_{см.} = \Delta G_{см.ид.} + \Delta G_{см.изб.}, \quad (10)$$

то для рассмотренного случая атермического раствора полимера:

$$\Delta G_{см.} < \Delta G_{см.ид.}, \text{ т. к. } \Delta G_{см.ид.} < 0 \text{ и } \Delta G_{см.изб.} = (-T\Delta S_{см.изб.}) < 0.$$

Следовательно, смешение компонентов в атермическом растворе лучше, чем в идеальном, т.е. наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Однако, на самом деле, при растворении полимера энергетические взаимодействия полимер–растворитель играют важную роль и обычно $\Delta H_{см} \neq 0$. В свою очередь, наличие взаимодействия между компонентами ведет к их взаимной ориентации, и энтропия смешения в такой системе будет отлична от $\Delta S_{см.комб.}$, также как $\Delta V_{см} \neq 0$.

Чтобы учесть изменение энтальпии при смешении полимера и растворителя, процесс растворения рассматривают как квазихимическое равновесие. При растворении контакты растворитель–растворитель (1:1) и полимер–полимер (2:2) заменяются контактами растворитель–полимер (1:2), что характеризуется изменением энергии:

$$\Delta\omega = 1/2(\omega_{11} + \omega_{22}) - \omega_{12},$$

где ω_{11} , ω_{22} , ω_{12} – энергии соответствующих контактов. Величина $\Delta\omega$ называется энергией взаимообмена и непосредственно связана с энтальпией смешения: $\Delta H_{см} = N_1\varphi_2\Delta\omega$.

Если допустить, что несмотря на тепловой эффект смешения, отличный от нуля, расположение частиц при смешении остается совершенно хаотическим, т.е. $\Delta S_{см} = \Delta S_{см.комб}$ (модель регулярного раствора), то

$$\Delta G_{см} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \Delta \omega / RT)$$

Вводя вместо отношения $\Delta \omega / RT$ некоторый безразмерный параметр χ (параметр Хаггинса), получим:

$$\Delta G_{см} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (11)$$

Однако в реальной системе, если $\Delta H_{см} \neq 0$ (и, следовательно, $\Delta \omega \neq 0$), то не может быть совершенно случайного распределения молекул растворителя и сегментов макромолекул при их смешении. При этом необходимо учитывать образование преимущественных контактов, ориентационные эффекты при растворении. Поскольку трудно рассчитать влияние взаимодействия на энтропию смешения для полимерного раствора, то было предложено рассматривать параметр χ как свободную энергию взаимодействия, т.е. считать, что он учитывает как энтальпийный, так и энтропийный вклад взаимодействия в $\Delta G_{см}$. Параметр χ играет важную роль в теории растворов полимеров.

Дифференцируя $\Delta G_{см}$ раствора полимера по мольной доле растворителя, получим изменение химического потенциала растворителя:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{см}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (12)$$

Полученное соотношение, несмотря на целый ряд допущений, сделанных при его выводе, вполне удовлетворительно объясняет основные закономерности термодинамического поведения гибкоцепных полимеров.

Уравнение состояния раствора полимера. Уравнением состояния называется уравнение, связывающее в интегральной форме давление, объем, температуру, концентрацию и другие свойства системы, находящейся в равновесии. Общий вид уравнения: $f(P, V, T, \dots) = 0$, или его можно решить относительно одного свойства, например, давления: $P = f(V, T, \dots)$. Для раствора полимера уравнение состояния связывает осмотическое давление (либо любое другое коллигативное свойство) с температурой, концентрацией раствора и индивидуальными характеристиками компонентов. Как известно, осмотическое давление раствора (π) связано с изменением химического потенциала растворителя соотношением: $\Delta \mu = -\bar{V}_1 \pi$.

Учитывая (11), для осмотического давления раствора полимера можно написать:

$$\pi = \frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]$$

Для области полуразбавленных растворов полимеров, для которых справедливо данное уравнение, выражение его можно упростить, разлагая в ряд $\ln(1-\varphi_2)$ и ограничиваясь лишь двумя членами разложения:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{\varphi_2}{Z} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right]$$

Выразим концентрацию полимера в г/мл, учитывая при этом, что:

$$\varphi_2 = C_2/p_2; \bar{V}_2 = \bar{V}_1 Z; \bar{V}_1 = M_1/p_1; \bar{V}_2 = M_2/p_2,$$

где C_2 – концентрация полимера; ρ_1 , ρ_2 , и M_1 , M_2 – соответственно, плотности и молекулярные массы растворителя и полимера. В результате получим уравнение состояния полимерного раствора:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTp_1}{M_1p_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C_2 \quad (13)$$

Это уравнение для приведенного осмотического давления (π/C_2) раствора полимера находится в хорошем согласии с экспериментом, особенно в случае растворов гибкоцепных полимеров.

Уравнение (13) можно записать в общем виде как:

$$\pi/C_2 = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots),$$

где A_1 и A_2 – вириальные коэффициенты, соответственно, равные

$$A_1 = 1/M_2 \text{ и } A_2 = \frac{p_1}{M_1 p_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (14)$$

Сравнивая уравнение (13) с уравнением Вант-Гоффа для идеального раствора $\pi = RTC_2/M_2$, можно заключить, что второй вириальный коэффициент учитывает отклонение полимерного раствора от идеального поведения.

Определяют A_2 как тангенс угла наклона зависимости π/C_2 от C_2 (рис. 6).

Θ-состояние раствора полимера. Поскольку в выражение для A_2 входит параметр взаимодействия полимер–растворитель (χ), то A_2 существенно зависит от природы растворителя и может служить критерием качества растворителя наряду с $\Delta G_{см}$, $\Delta\mu_1$, P_1/P_1^0 , π и χ . Все эти величины связаны с взаимодействием компонентов в растворе.

Самопроизвольный процесс растворения сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы ($\Delta G_{см} < 0$) или, что то же самое, уменьшением химического потенциала растворителя ($\Delta\mu_1 < 0$) и упругости пара растворителя над раствором ($(P_1/P_1^0) < 1$). Чем меньше ($\Delta G_{см}$, $\Delta\mu_1$, P_1/P_1^0)

и чем больше осмотическое давление раствора, тем сильнее взаимодействие между компонентами или термодинамическое сродство компонентов раствора, тем лучше качество растворителя. Но все эти величины зависят еще от концентрации раствора, тогда как второй вириальный коэффициент при достаточно малых концентрациях полимера не зависит от концентрации и поэтому является лучшей характеристикой качества растворителя.

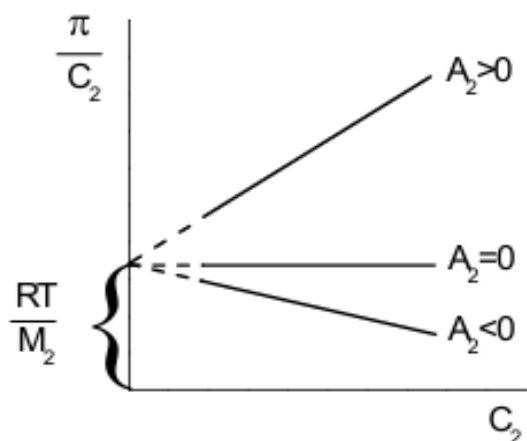


Рисунок 6 – Определение A_2

можно представить в виде двух слагаемых – энтальпийного (K_1) и энтропийного (Ψ_1):

$$1/2 - \chi = \Psi_1 - K_1 = \Psi_1(1 - K_1/\Psi_1) = \Psi_1(1 - K_1T/\Psi_1T) = \Psi_1(1 - \Theta/T) \quad (15)$$

Здесь параметр $\Theta = K_1T/\Psi_1$ имеет размерность температуры и называется Θ (тэта)-температурой или температурой Флори. Подставив найденное выражение в уравнение (13), получим:

$$A_2 = \frac{p_1}{M_1 p_2^2} \Psi_1 (1 - \Theta/T)$$

Отсюда видно, что при $T = \Theta$ $A_2 = 0$ и раствор полимера ведет себя как идеальный.

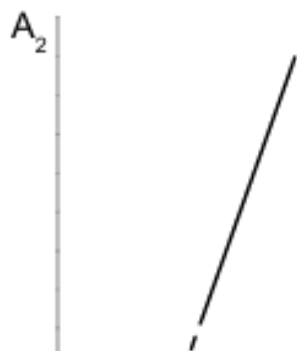


Рисунок 7 – Для определения Θ -температуры

В хороших растворителях $0 > A_2$, в плохих $0 < A_2$ (рис. 6). Существуют также растворители, в которых $A_2 = 0$ и уравнение (13) превращается в закон Вант-Гоффа; следовательно, поведение раствора полимера подчиняется законам для идеальных растворов. Это так называемые Θ (тэта) растворители.

Как уже отмечалось, параметр χ характеризует свободную энергию взаимодействия, т.е. учитывает как тепловые, так и ориентационные эффекты растворения. Поэтому χ

Θ -температуру можно определить, экстраполируя зависимость A_2 от температуры к $A_2 = 0$, как показано на рисунке 7 для системы с ВКТР.

В Θ -условиях, т.е. при Θ -температуре и в Θ -растворителе, раствор полимера на самом деле не является идеальным, а лишь формально подчиняется законам идеальных растворов. Поэтому это состояние вернее называть псевдоидеальным. Что это значит? Напомним уравнение (10) для изменения изобарно-изотермического потенциала

любого реального раствора: $\Delta G_{см.} = \Delta G_{см.ид.} + \Delta G_{см.изб.}$, где $\Delta G_{см.изб.}$ – избыточное изменение потенциала, учитывающее отклонение от идеального поведения. При $\Delta G_{см.изб.} > 0$ наблюдается положительное отклонение от идеальности, при $\Delta G_{см.изб.} < 0$ – отрицательное отклонение. В свою очередь:

$$\Delta G_{см.изб.} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см.изб.}$$

Раствор является идеальным при условии $\Delta G_{см.изб.} = 0$, причем $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta S_{см.изб.} = 0$. Однако поведение реального раствора описывается уравнениями идеальных систем, если условие $\Delta G_{см.изб.} = 0$ выполняется за счет взаимной компенсации слагаемых, т.е. $\Delta H_{см} = T\Delta S_{см.изб.}$. Для всех реальных газов и растворов существует некоторая температура $\Theta = \Delta H_{см.}/\Delta S_{см.изб.}$, при которой система ведет себя как идеальная. Все расчеты при этом существенно упрощаются.

Θ -температуру полимерного раствора можно также определить из рассмотрения фазовых равновесий в системе полимер–растворитель, используя основные выводы теории Флори–Хаггинса.

Термодинамическое качество растворителя. В уравнении состояния раствора термодинамическое качество растворителя характеризуется величиной второго вириального коэффициента раствора A_2 . В формуле Флори–Хаггинса единственная величина, которая может характеризовать качество растворителя, это параметр Хаггинса χ .

Очевидно, что A_2 и χ должны быть связаны между собой. Найдем эту связь. В Θ -растворителе $A_2 = 0 \Rightarrow \chi = 1/2$; в хорошем растворителе $A_2 > 0 \Rightarrow \chi < 1/2$; в плохом растворителе $A_2 < 0 \Rightarrow \chi > 1/2$. С подстановкой коэффициентов связь между A_2 и χ выглядит следующим образом:

$$A_2 = \frac{(\frac{1}{2} - \chi)\rho_1}{M_1\rho_1^2},$$

где M_1 – молекулярная масса растворителя, ρ_1 и ρ_2 – плотности растворителя и полимера соответственно. Из уравнения (3.6) следует, что осмометрия – прямой метод определения не только M_n и A , но и параметра Хаггинса.

Таблица 1 – Термодинамическое качество растворителя

χ	Растворитель	Конформация гибкоцепного полимера	Отклонения от закона Рауля
$\chi = 0$	Атермичекый	Набухший клубок	Отриц.
$0 < \chi < 1/2$	Хороший, неатермический	Набухший клубок	Отриц.
$\chi = 1/2$	Θ -растворитель	Идеальный клубок	нет
$\chi > 1/2$	Плохой (осадитель)	Глобула	Положит.

При рассмотрении Θ -растворителя становится понятно, что все взаимодействия в таком растворе скомпенсированы, полимер и растворитель «не замечают» друг друга, поэтому макромолекулы имеют невозмущенный (идеальный) размер.

Фазовые равновесия. В растворе полимера, как и во всякой однофазной молекулярно-дисперсной системе, всегда имеют место отклонения от равномерного распределения молекул, которые носят название флуктуаций концентрации. Это так называемые гомофазные флуктуации. Если они увеличиваются, их называют сольватами; сольваты еще не являются новой фазой. Но в определенных условиях в растворах могут возникать гетерогенные флуктуации, которые являются зародышами новой фазы и при большом изменении условий превращаются в новую фазу. В результате однофазный раствор становится двухфазной системой, одна из фаз которой представляет собой более разбавленный, а другая – более концентрированный раствор по сравнению с исходным. Такие фазовые превращения характеризуются соответствующими изменениями термодинамических потенциалов.

Если компоненты смешиваются во всех отношениях, то

$$\Delta G_{см.} = (X_1 \Delta \mu_1 + X_2 \Delta \mu_2) < 0$$

На графике зависимости $\Delta G_{см}$ от состава раствора (рис. 8, а) отрезки, отсекаемые на оси ординат касательной к кривой в любой произвольной точке, дают значения $\Delta \mu_1$ (при $X_1 = 1$) и $\Delta \mu_2$ (при $X_2 = 1$), соответствующие составу в точке касания. Если компоненты совсем не смешиваются, то $\Delta G_{см.изб} > 0$ (рис. 8, б). В этом случае во всей области составов (кроме точек $X_1 = 1$ и $X_2 = 1$) система двухфазна, причем каждая фаза представляет собой чистый компонент. Если же компоненты смешиваются частично, то в области составов, где они не смешиваются (участок АБ на рис. 8, в), существуют две фазы, состав которых определяется общей касательной к двум точкам кривой зависимости $\Delta G_{см}$ от состава. В остальной области составов система однофазна.

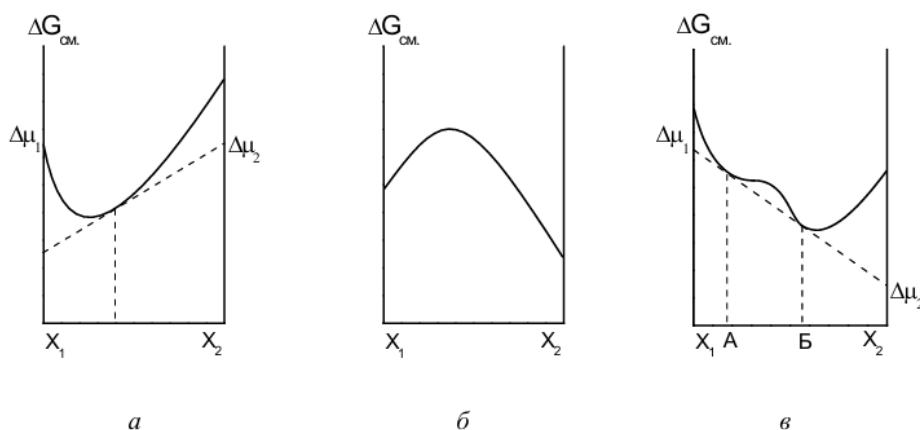


Рисунок 8 – Зависимость $\Delta G_{см}$ от состава раствора

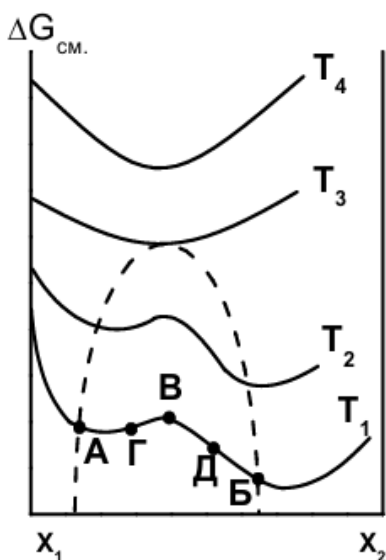


Рисунок 9 – Взаимная смешиваемость компонентов

один максимум (в точке В).

Взаимная смешиваемость компонентов существенно зависит от температуры. Например, для многих систем область ограниченной растворимости компонентов уменьшается с повышением температуры (на рис. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) и при некоторой температуре T_3 (рис. 9) наблюдается полная смешиваемость компонентов. Эта температура является верхней критической температурой растворения. Соединив плавной кривой точки, отвечающие составам фаз, находящимся в равновесии при разных температурах и ВКТР, получим диаграмму состояния системы полимер–растворитель (так называемую бинодаль). От чего зависит критическая температура? При температуре T_1 (рис. 9) зависимость $\Delta G_{см}$ от состава имеет два перегиба (в точках Γ и Δ) и

Условие максимума кривой:

$$\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial X_2} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial X_2^2} < 0$$

В точках перегиба $\frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial X_2^2} = 0$. Кроме того, между точками Γ и Δ вторая производная проходит через минимум, условием которого является $\frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial X_2^3} = 0$. С повышением температуры все эти точки сближаются, и в критической точке совпадают. Следовательно, условием критической температуры является равенство:

$$\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial X_2} = \frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial X_2^2} = \frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial X_2^3} = 0$$

$$\text{Так как } \frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial X_2} = -\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 = 0, \text{ то } \Delta\mu_1 = \Delta\mu_2,$$

$$\text{тогда } \frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial X_2^2} = \frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial X_2} = 0 \text{ и } \frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial X_2^3} = \frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial X_2^2} = 0$$

Используя выражение (12) для $\Delta\mu_1$, теоретически выведенное Флори и Хаггинсом, и дважды дифференцируя его по объемной доле полимера, получим систему уравнений:

$$\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\varphi_2} = -\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1 + \frac{1}{Z}\right) + 2\varphi_2\chi = 0;$$

$$\frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial\varphi_2^2} = -\frac{1}{(1-\varphi_2)^2} - 2\chi = 0,$$

решая которые относительно φ_2 и χ , получим для критических значений этих величин выражения:

$$\varphi_{2,\text{кр.}} = \frac{1}{1+Z^{1/2}} \approx \frac{1}{Z^{1/2}};$$

$$\chi_{\text{кр.}} = \frac{(1+Z^{1/2})^2}{2Z} \quad (16)$$

Поскольку полимеры обычно обладают достаточно большими молекулярными массами ($Z \gg 1$), то из уравнения (16) следует, что расслоение в системе полимер–растворитель всегда наступает при очень низкой концентрации полимера ($\varphi_{2,\text{кр.}}$ мала). Подставив $\chi_{\text{кр.}}$ в уравнение (15):

$$1/2 - \chi_{\text{кр.}} = 1/2 - \frac{(1+Z^{1/2})^2}{2Z} = \psi_1(1 - \Theta/T_{\text{кр}})$$

и, решая его относительно $T_{\text{кр.}}$, получим:

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1\Theta} \left(\frac{1}{2Z} + \frac{1}{Z^{1/2}} \right) \quad (17)$$

Таким образом, критическая температура и критическая концентрация полимера в растворе зависят от молекулярной массы полимера, а именно, диаграмма состояния системы полимер–растворитель смещается с увеличением молекулярной массы в сторону более высоких температур и более низких концентраций полимера (на рис. 10 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$).

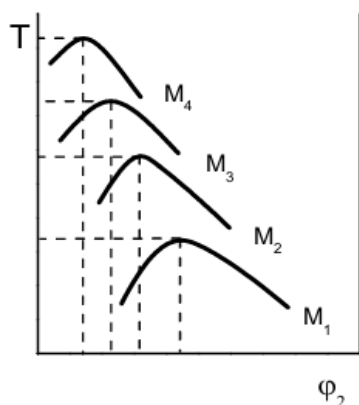


Рисунок 10 – Диаграмма состояния системы полимер–растворитель

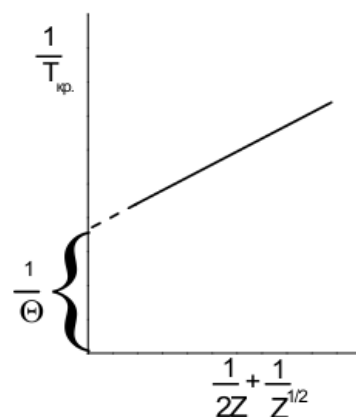


Рисунок 11 – Метод определения Θ -температуры

В уравнении (17) первое слагаемое в скобках намного меньше второго. Если им пренебречь, можно получить уравнение (17а):

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{Z}}, \quad (17a)$$

позволяющее определить Θ -температуру как критическую температуру растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы (рис. 11).

Два рассмотренных метода определения Θ -температуры (по A_2 (рис. 7) и по $T_{кр}$ (рис. 11)) дают, однако, не всегда хорошее совпадение. Нередко наблюдаемое расхождение теоретических выводов и экспериментальных результатов обусловлено несовершенством теории, недостатками, заложенными уже в исходных предпосылках теории. Теория Флори–Хаггинса предсказывает, например, существование систем только с ВКТР, тогда как, на самом деле, известно большое число систем, обладающих и ВКТР, и НКТР. В настоящее время делаются попытки принципиально нового подхода к теоретическому рассмотрению поведения растворов полимеров.

Если система полимер–растворитель обладает и ВКТР, и НКТР (см. рис. 2, в), то ей свойственны две Θ -температуры (рис. 12, а). При этом качество растворителя, о котором можно судить по величине A_2 , будет изменяться по кривой с максимумом в зависимости от температуры (рис. 12, б). В области между Θ_1 и Θ_2 , где данный растворитель является для полимера хорошим, растворы полимеров обнаруживают отрицательные отклонения от идеальности ($\Delta G_{см.ид.} < 0$), тогда как при температурах ниже Θ_1 и выше Θ_2 , когда система близка к расслоению ($\Delta G_{см.ид.} > 0$), отклонения от идеальности становятся положительными. С увеличением молекулярной массы полимера ВКТР повышается, а НКТР снижается. Поэтому только для полимера одной и той же молекулярной массы критические температуры могут служить мерой качества растворителя: чем ниже ВКТР и выше НКТР, тем лучше растворитель, шире область гомогенного раствора (см. рис. 12, а).

Одним из недостатков теории Флори–Хаггинса является также ограниченность концентрационной области ее применимости. Все основные выводы теории Флори–Хаггинса справедливы только для растворов полимеров умеренной концентрации (порядка 2–5 % в зависимости от молекулярной массы полимера), когда средняя концентрация сегментов макромолекул одинакова во всем объеме раствора.

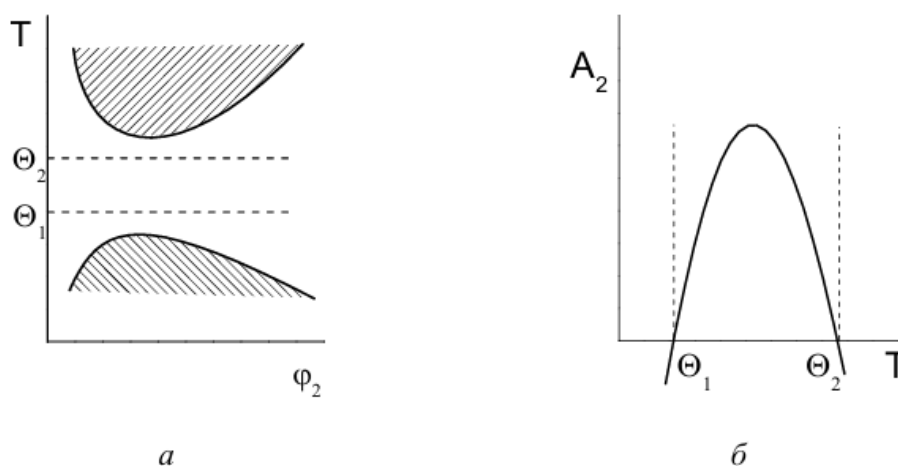


Рисунок 12 – Система полимер–растворитель

Ситуация существенно иная в разбавленных растворах полимеров, где расстояния между макромолекулами значительно превышают их средние размеры, и локальная концентрация сегментов не является постоянной величиной для любой точки раствора.

Разбавленные растворы полимеров

Вопрос о том, какой раствор полимера следует называть разбавленным, достаточно сложен, так как критерий разбавленного раствора должен зависеть от размеров макромолекул, а, следовательно, от степени полимеризации, конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя. Обычно под разбавленным понимают такой раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстоянии (r), значительно превышающем их собственные геометрические размеры (R), т.е. $r \gg R$ (рис. 13). В таком растворе есть две хорошо выраженные области с различной концентрацией сегментов: область, занятая макромолекулой, где средняя концентрация сегментов 2–5 %, и область, не занятая макромолекулой, где средняя концентрация сегментов равна нулю.

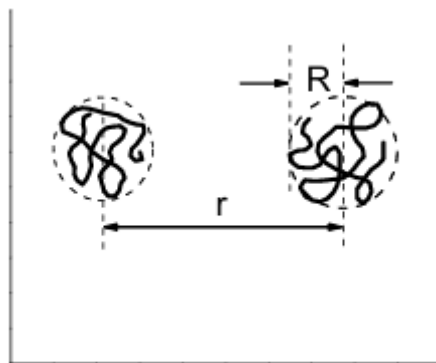


Рисунок 13 – Расположение молекул полимера относительно друг друга

Что будет происходить при случайном сближении макромолекул в разбавленном растворе?

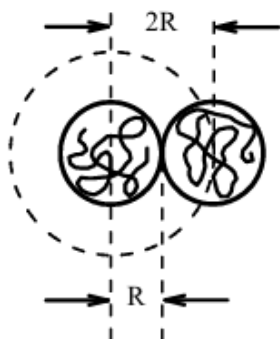


Рисунок 14 – К понятию исключительный объем

При $T > \Theta$ (система с ВКТР) наиболее энергетически выгодны контакты полимер–растворитель ($\omega_{12} > (\omega_{11} + \omega_{22})/2$) и можно ожидать, что при случайном сближении сегменты одной макромолекулы будут препятствовать проникновению другой макромолекулы в занимаемую ими область. Иными словами, объем, занятый одной макромолекулой, будет недоступен для другой макромолекулы. Этот объем называют исключенным объемом макромолекулы (u). Например, для шарообразных частиц, не способных проникать друг в друга, центры масс частиц не могут сблизиться до расстояний, меньших удвоенного радиуса частиц $2R$ (рис. 14). Поэтому исключенный объем частицы радиуса R равен не ее физическому объему: $V = 4/3 \pi R^3$, а $u = 4/3 \pi (2R)^3 = 8V$.

Соотношение между физическим и исключенным объемами определяется формой частиц и свободными энергиями взаимодействия полимер–полимер и полимер–растворитель. В случае $T < \Theta$ (система с ВКТР) контакты полимер–полимер более предпочтительны, чем контакты полимер–растворитель ($\omega_{12} < (\omega_{11} + \omega_{22})/2$), и при сближении двух или нескольких макромолекул наблюдается межмолекулярная ассоциация. Это равносильно тому, что макромолекулы стремятся занять один и тот же объем, т.е. $0 < u$.

Можно показать, что величина исключенного объема однозначно связана со вторым вириальным коэффициентом следующей зависимостью:

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2}, \quad (18)$$

где N_A – число Авогадро; M_2 – молекулярная масса полимера.

Из этого уравнения также вытекает, что исключенный объем является функцией термодинамического качества растворителя и характеризует

свободную энергию взаимодействия молекул в растворе, т.е. он является энергетической характеристикой разбавленного раствора. Исключенный объем макромолекулы в растворе зависит от температуры, молекулярной массы полимера, природы полимера и растворителя.

Выше было показано, что $A_2 = 0$ при $T = \Theta$. Из уравнения (18) следует, что Θ -условия выполняются только в случае, когда исключенный объем макромолекулы равен нулю. Это означает, что свободная энергия взаимодействия полимер–растворитель компенсирует свободные энергии взаимодействий однородных частиц раствора (полимер–полимер и растворитель–растворитель). Геометрические размеры макромолекулы при этом остаются достаточно большими, но конформация цепи, как и в случае идеализированной бестелесной цепочки, описывается функцией Гаусса.

Невозмущенные размеры и оценка гибкости цепи полимера. Под конформацией здесь будем понимать расположение сегментов внутри полимерного клубка, не рассматривая случая специфического взаимодействия между сегментами макромолекулы, приводящего к специфическим конформациям макромолекулы, таким как α -спираль полипептидов, двойная спираль ДНК и др.

Размеры полимерных клубков обычно характеризуют среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ или среднеквадратичным радиусом инерции $(R_g^2)^{1/2}$, т.е. средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев (рис. 15).

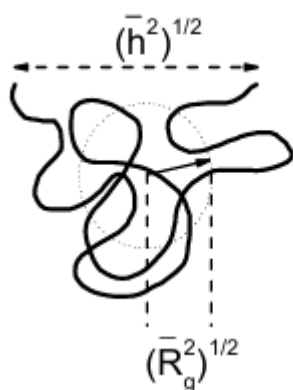


Рисунок 15 – Среднее расстояние от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев

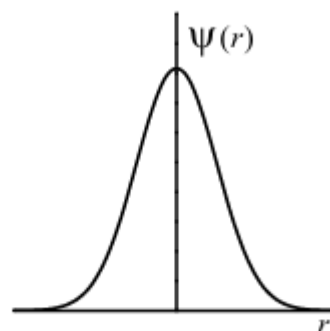


Рисунок 16 – Графически функция Гаусса

Статистическое рассмотрение модельной бестелесной, свободно сочлененной цепи, в которой звенья шарнирно связаны друг с другом и могут занимать любые положения в пространстве, приводит к следующей формуле для среднеквадратичного расстояния между концами цепи:

$$\bar{h}^2 = nl^2,$$

где n – число звеньев; l – длина одного звена. Такая цепочка принимает конформацию статистического клубка, в котором распределение звеньев относительно центра массы макромолекулы описывается функцией Гаусса:

$$\varphi(r) = \left(\frac{1}{\pi R_g^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{r^2}{R_g^2}},$$

где r – расстояние от центра массы макромолекулы; R_g – радиус инерции макромолекулы. Графически функция Гаусса представлена на рисунке 16.

Учет наличия фиксированных валентных углов в цепи и заторможенности внутреннего вращения звеньев из-за взаимодействия близких по цепи атомов и групп приводит к увеличению размеров цепи:

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1+\cos v}{1-\cos v} \cdot \frac{1+\overline{\cos \gamma}}{1-\overline{\cos \gamma}}, \quad (19)$$

где v – валентный угол в цепи; $\overline{\cos \gamma}$ – средний косинус угла вращения звена. Но конформация такой заторможенно вращающейся полимерной цепи также описывается функцией Гаусса.

Рассмотрим состояние индивидуальной макромолекулы в Θ -растворителе. Макромолекулу можно представить, как раствор связанных друг с другом сегментов, на который действуют осмотические силы, стремящиеся уравнять концентрацию сегментов во всем растворе. С другой стороны, осмотическим силам противодействуют упругие силы, препятствующие уходу сегментов из области, занятой макромолекулой. В равновесии, когда осмотические силы полностью скомпенсированы упругими, установится некоторое распределение концентрации сегментов внутри объема, занятого полимерной молекулой. Оказывается, что это распределение сегментов относительно центра массы макромолекулы в растворителе также описывается функцией Гаусса. Макромолекулы с распределением сегментов по закону Гаусса называют гауссовыми клубками. Как видно из рисунка 16, концентрация сегментов внутри макромолекулы уменьшается от некоторого максимального значения, равного обычно 8–10 %, до нуля на расстоянии, равном радиусу макромолекулы.

Размеры макромолекулы в Θ -условиях называют невозмущенными. Под этим термином понимают такой размер реальной цепи $(\bar{h}^2)_\Theta^{1/2}$ или $(R_g^2)_\Theta^{1/2}$, который имела бы бестелесная цепочка той же длины и гибкости, что и реальная цепь в отсутствие каких-либо межмолекулярных взаимодействий. Размеры таких цепочек описываются формулой (19). Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе при постоянной температуре зависят только от химического строения цепи полимера: числа и длин связей, валентных углов и невалентных взаимодействий близких по цепи атомов и групп, приводящих к заторможенности внутреннего вращения в цепи. Эти факторы определяют способность к конформационным превращениям изолированной полимерной цепи, т.е. ее гибкость. Поэтому невозмущенные размеры могут служить мерой

равновесной термодинамической гибкости (или, соответственно, жесткости) цепи.

Равновесную гибкость можно также охарактеризовать величиной статистического термодинамического сегмента (b), которая определяется из невозмущенных размеров макромолекулы. Реальную цепь полимера, содержащую n звеньев длиной l каждое можно рассматривать как идеализированную свободно сочлененную цепочку из Z отрезков (сегментов) длиной b каждый, причем $b > l$, $Z < n$. Размеры такой цепочки определяются по формуле:

$$h_{\Theta}^2 = Zb^2 \quad (20)$$

При этом полная длина идеализированной свободно сочлененной цепи ($L = Zb$) и контурная длина (длина выпрямленной без нарушения валентных углов) реальной цепи ($L = nlsin(v/2)$, где v валентный угол) должны быть одинаковы:

$$Zb = nlsin(v/2) \quad (21)$$

Решая вместе уравнения (19) и (20), получим:

$$b = \frac{\overline{h_{\Theta}^2}}{L} = \frac{\overline{h_{\Theta}^2}}{nlsin(v/2)}$$

Для полимеров винилового ряда:

$$b = \frac{\overline{h_{\Theta}^2}}{2\bar{P}_nlsin(v/2)}, \quad (22)$$

где $\bar{P}_n$ – степень полимеризации полимера; множитель «2» появляется из-за того, что число связей в основной цепи в два раза больше, чем число мономерных звеньев.

Величина термодинамического сегмента макромолекулы не зависит от молекулярной массы полимера и тем меньше, чем гибче полимерная цепь.

Коэффициент набухания молекулы. Как уже отмечалось, в разбавленном растворе полимера в инертном растворителе осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекулы в объем раствора, не занятый полимером. Осмотические силы существенно зависят от свободной энергии взаимодействия полимер–растворитель: чем она больше, тем больше растворителя проникает внутрь полимерного клубка. В хороших растворителях, где преобладают взаимодействия полимер–растворитель, наблюдается рост исключенного объема (и второго вириального коэффициента), т.е. происходит как бы возрастание сил отталкивания между сегментами макромолекулы. Другими словами, улучшение качества

растворителя ведет к увеличению размеров макромолекулярного клубка, к его набуханию.

Соответственно в Θ -растворителе размеры полимерного клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}_\Theta$ определяются только химическим строением и степенью полимеризации цепи, а в хорошем растворителе, который способен взаимодействовать с макромолекулой, размеры последней – $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Отношение этих величин α :

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}^2)^{1/2}_\Theta} \quad (23)$$

показывает, во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер–растворитель и называется коэффициентом набухания макромолекулы.

Улучшение качества растворителя (для систем с ВКТР) наблюдается при повышении температуры раствора. Поэтому коэффициент набухания зависит от температуры и эта зависимость выражается уравнением:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \Psi_1 (1 - \Theta/T) M^{1/2}, \quad (24)$$

где C_m – численный коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной массы и температуры.

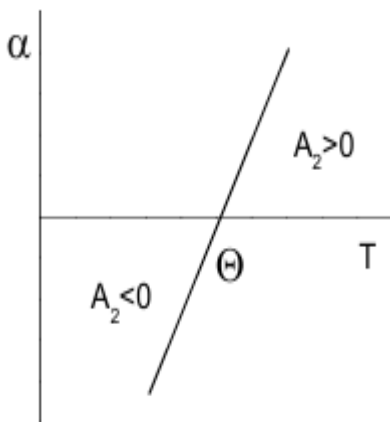


Рисунок 17 – Зависимость коэффициента набухания макромолекулы от температуры

Из этого уравнения следует, что для систем с ВКТР коэффициент набухания α является возрастающей функцией температуры, и при $T > \Theta$ (в хорошем растворителе) $\alpha > 1$. Если $T = \Theta$, то $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ и $\alpha = 1$, т.е. в Θ -растворителе макромолекула имеет невозмущенные размеры. При $T < \Theta$ $(\alpha^5 - \alpha^3) < 0$ и $\alpha < 1$. Это означает, что в плохом растворителе макромолекула находится в поджатом состоянии по сравнению с Θ -растворителем.

Зависимость коэффициента набухания макромолекулы от температуры представлена на рисунке 17. Кроме того, из уравнения (23) следует, что α зависит от молекулярной массы полимера: при $\alpha > 1$, $\alpha^5 \gg \alpha^3$ и $\alpha^5 \sim M^{0,5}$, т.е. $\alpha \sim M^{0,1}$.

В хорошем растворителе гетероконтакты звено–растворитель выгоднее, чем гомоконтакты, меньше в нем контактов звено–звено. Нетрудно оценить, что в атермическом растворителе при $N > 100$ клубки набухают в несколько раз. Если в хорошем растворителе гетероконтакты выгоднее, то молекулы растворителя чувствуют себя лучше, чем в идеальном растворе, и менее охотно выходят в газовую фазу, что и приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля.

4. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмоз – это самопроизвольный перенос вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель (мембрана пропускает только молекулы растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества, т.е. представляет собой очень мелкое «сито»). Причина осмоса – превышение химического потенциала растворителя в чистом растворителе по сравнению с его значением в растворе. Именно поэтому малые молекулы растворителя будут стремиться в раствор – их концентрация там меньше, чем в чистой жидкости. За счет этого процесса раствор начнет разбавляться, а его уровень – расти до тех пор, пока давление столба раствора (равное осмотическому давлению) не уравнивает тягу малых молекул к эмиграции. Смысл понятия «осмотическое давление» ясен из рисунка 18.

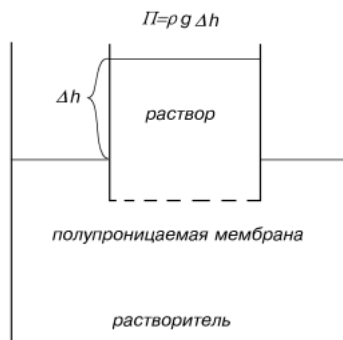


Рисунок 18 – Схема осмоса и проявления осмотического давления

Если раствор полимера идеальный, то его осмотическое давление:

$$\Pi = \frac{cRT}{M_n}, \quad (25)$$

где c выражена в г/л, а $R=0,082$ л·атм/(моль·К).

Это – уравнение состояния идеального раствора, как две его капли похожее на уравнение состояния идеального газа. Аналогии «идеальный раствор – идеальный газ» и «осмотическое давление раствора Π – давление газа p » очень точны.

Для перехода от идеального раствора к реальным необходимо ввести в уравнение состояния поправки на межмолекулярные взаимодействия. В случае реальных газов Вы делали это с помощью двух параметров уравнения Ван-дер-Ваальса, в случае растворов воспользуемся вириальными коэффициентами. Каждую функцию (в нашем случае зависимость Π/RT от c) вблизи любой ее точки (вблизи $c = 0$, так как мы рассматриваем очень разбавленные растворы) можно представить в виде многочлена:

$$\frac{\Pi}{RT} = A_0 + A_1c + A_2c^2 + \dots \quad (26)$$

Из уравнения состояния идеального раствора следует, что $A_0 = 0$, $A_1 = 1/M_n$. Члены, содержащие c в степенях 3 и выше в многочлене (26), мы пока отбросим (они очень малы, так как мало c). Получается, что поправка на межмолекулярные взаимодействия в реальном разбавленном растворе учитывается с помощью одного параметра – второго вириального коэффициента A_2 . Теперь запишем уравнение состояния реального раствора в удобной для использования форме:

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M_n} + A_2 c \quad (27)$$

Ясно, что если мы измерим осмотическое давление растворов с разными концентрациями (метод осмометрии не так прост, как показано на рисунке 18) и построим график в координатах Π/cRT (ордината) – c (абсцисса), то из отрезка, отсекаемого на оси ординат, и тангенса угла наклона прямой можно определить и A_2 соответственно. Измерение осмотического давления растворов является одним из немногих абсолютных и прямых методов определения среднечисленной молекулярной массы полимеров (осмометрия).

Поскольку наклон прямой определяется вторым вириальным коэффициентом, возможны три варианта. Если $A_2 > 0$, наклон положительный и $\Pi > \Pi_{ид}$. Это значит, что растворитель стремится попасть через мембрану в раствор «с большим удовольствием», чем в идеальный, то есть, ему там «хорошо». Такие растворители называют хорошими. Если $A_2 < 0$, наклон отрицательный и $\Pi < \Pi_{ид}$, такие растворители называют плохими. Наконец, если $A_2 = 0$, то прямая будет горизонтальной и $\Pi = \Pi_{ид}$. В этом случае поведение раствора подчиняется законам идеальных растворов (например, законам Рауля и Вант-Гоффа).

Изолированная полимерная цепь в хорошем растворителе. До сих пор мы сосредоточивались на свойствах раствора, а сейчас рассмотрим влияние качества растворителя на состояние полимерной цепи. Второй вириальный коэффициент учитывает отклонения от идеальности за счет парных контактов. В Θ -растворителе свободная энергия контактов «звено–звено» и «звено–растворитель» одинакова, поэтому макромолекула «не чувствует» растворитель: размер и конформация цепи такие же, как и у модельной свободно-сочлененной цепи в вакууме. Такой размер называется невозмущенным, а конформация для гибкоцепных полимеров представляет собой гауссов клубок. В плохом растворителе контакты «звено–звено» выгоднее, чем контакты «звено–растворитель», поэтому цепочка, стремясь увеличить число контактов между звеньями, сворачивается и принимает компактную конформацию. В хорошем растворителе, наоборот, полимерный клубок разворачивается и набухает. Здесь и далее под хорошим мы будем подразумевать атермический растворитель (в котором тепловой эффект смешения равен нулю).

Размер цепи как функция степени полимеризации. Поскольку в Θ -растворителе полимерная цепь представляет собой гауссов клубок, для ее размера справедливо соотношение:

$$R_{\Theta} = l \cdot N^{1/2} \quad (28)$$

Линейный размер клубка в хорошем растворителе называется размером по Флори и обозначается R_F , а N – степень полимеризации. Для решения задачи воспользуемся следующим приемом: в качестве параметра используем размерность пространства (d). Этот прием не такой искусственный, как может показаться на первый взгляд. Действительно, рассмотрим частные случаи:

$d = 3$ – трехмерное пространство (раствор полимера в пробирке);

$d = 2$ – двумерное пространство (раствор полимера в плоской щели, например, между двумя плотно сжатыми и сдвинутыми предметными стеклами);

$d = 1$ – одномерное пространство (раствор полимера, пропитывающий пористый материал).

Зависимость будем искать в форме:

$$R_F = N^{1/d} \quad (29)$$

При набухании клубка в хорошем растворителе происходит одновременно два процесса: с одной стороны, уменьшается число контактов «звено–звено», что приводит к выигрышу свободной энергии ($G_{\text{отталк}}$). Свободная энергия отталкивания звеньев пропорциональна вероятности контакта в единице объема (или квадрату средней концентрации звеньев), умноженной на объем клубка. Концентрацию звеньев в клубке можно оценить как $\langle c \rangle = \frac{N}{R_F^d}$, поэтому

$$G_{\text{отталк}} = \langle c \rangle^2 \cdot R_F^d = \frac{N^2}{R_F^d} \quad (30)$$

С другой стороны, конформация гауссова клубка соответствует максимальной энтропии цепи, поэтому при набухании клубка энтропия уменьшается и возникает упругая сила, стремящаяся сократить объем клубка. Упругая сила пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия. Уменьшение энтропии сопровождается проигрышем свободной энергии ($G_{\text{упруг}}$):

$$G_{\text{упруг}} = \left(\frac{R_F}{R_{\Theta}} \right)^2 = \frac{R_F^2}{N l^2} \quad (31)$$

В состоянии равновесия свободная энергия отталкивания равна свободной энергии упругости, поэтому получим:

$$R_F = N^{\frac{3}{d+2}} \quad (32)$$

- В одномерном пространстве $\nu_1 = 1$.
- В двумерном пространстве $\nu_2 = 3/4$.
- В трехмерном пространстве $\nu_3 = 3/5$.

ν – показатель степени в зависимости $R_g \sim N^\nu$. Здесь отрицательные отклонения от закона Рауля означают, что давление паров растворителя над данным раствором меньше, чем над идеальным раствором той же концентрации, положительные – что больше.

Правильность результата для одномерного пространства очевидна (размер вытянутой цепи пропорционален числу звеньев). Законы для двумерного и трехмерного пространства были проверены численным моделированием. Кроме того, для трехмерного случая результат подтвержден экспериментально.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ. ОСМОМЕТРИЯ

При растворении полимера происходит уменьшение химического потенциала растворителя в растворе по сравнению с его величиной в чистом растворителе. Это обуславливает одностороннее движение частиц растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель. Разбавление раствора прекращается, когда активность молекул растворителя по обе стороны мембраны становится одинаковой. Это может быть достигнуто при бесконечно большом разбавлении раствора. При этом объем раствора увеличивается, что влечет за собой соответствующее повышение гидростатического давления. Такое равновесное гидростатическое давление эквивалентно осмотическому.

Если – осмотическое давление, то в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi V = nRT, \quad (33)$$

где n – число молей растворенного вещества; V – объем раствора.

Или с учетом активности:

$$\pi V_1 = -RT \ln a_1, \quad (34)$$

где a_1 – активность растворителя.

С другой стороны:

$$n = \frac{C_i \cdot V}{M_t}, \quad (35)$$

где C_i – массовая концентрация растворенного вещества.

При сопоставлении уравнений легко видеть, что:

$$-\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = \pi, \quad (36)$$

т.е. величина осмотического давления однозначно характеризует изменение химического потенциала раствора при изменении его концентрации.

Подставляя значения n из уравнения (35) в уравнение (33), получаем:

$$\pi = \frac{R \cdot T \cdot C_i}{M_i} \quad (37)$$

Или для полидисперсного продукта:

$$\pi = RT \sum_i \frac{C_i}{M_i} = RT \frac{C}{\overline{M}_n} \quad (38)$$

Уравнение Вант-Гоффа применимо к идеальным системам, где взаимодействием между растворенными частицам можно пренебречь. При переходе к реальной системе приходится учитывать возможные контакты между макромолекулами, что математически можно описать некоторым степенным рядом. Для изменения химического потенциала раствора справедлив следующий ряд:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = \frac{RTV_i C}{\overline{M}_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (39)$$

Соответственно для осмотического давления:

$$\pi = RT \frac{C}{\overline{M}_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (40)$$

Такие уравнения называются вириальными, а коэффициенты B , D и следующие – вириальными коэффициентами. Осмотические свойства разбавленных растворов полимеров в большинстве случаев удовлетворительно описываются вириальным уравнением с двумя первыми членами:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\overline{M}_n} (1 + BC) \quad (41)$$

Уравнение (41) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона: $\tan \alpha = RTB/\overline{M}_n$, после экстраполяции отсекающей на оси ординат отрезок, равный $RT/\overline{M}_n$.

Величина $\frac{\pi}{C}$ называется приведенным осмотическим давлением; величина $\frac{RT}{\overline{M}_n} = |\pi/C|_{C \rightarrow 0} = [\pi]$ – характеристическим осмотическим давлением (концентрация раствора C выражается в г/мл). Следовательно, по результатам измерений осмотического давления молекулярный вес полимера может быть вычислен из уравнения:

$$[\pi] = \frac{RT}{M_n}, \quad (42)$$

где T – абсолютная температура, К; $R = 82,06$ мл·атм/(град·моль) – универсальная газовая постоянная; π – осмотическое давление, атм.

Цель работы: определение молекулярной массы осмометрическим методом.

Реактивы и образцы: водорастворимые природные и синтетические растворители, полиакриламид, поливинилацетат, полиэтиленгликоль; природные и синтетические полимеры – агар, агароза, карагинан (продукты, получаемые из морских водорослей).

Приборы и посуда: осмометр.

Методика выполнения работы: Сосуд, снабженный двумя одинаковыми капиллярами (рис. 19), разделен мембраной, которая способна пропускать только молекулы растворителя. В отсек А наливают растворитель, а в отсек Б – испытуемый раствор полимера. Осмометр тщательно термостатируют. В результате осмоса объем жидкости в отсеке Б увеличивается до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в капилляре отсека Б не уравнивает величину осмотического давления.

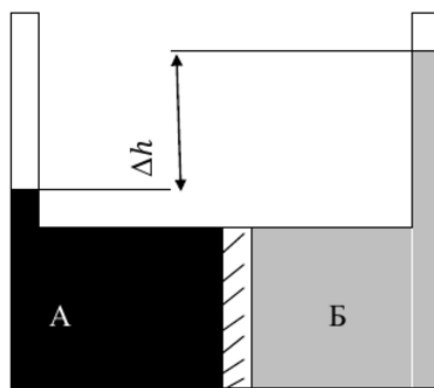


Рисунок 19 – Принципиальная схема осмометра

Для определения молекулярной массы осмометрическим методом применяют два способа: статический, когда измеряется равновесная разность уровней в осмометре, и динамический, когда измеряется скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления. В случае полимеров, растворимых в органических растворителях, обычно используют в качестве полупроницаемой мембраны пленку бактериальной целлюлозы, свежесформованный целлофан, а также поливинилспиртовую пленку.

Величину осмотического давления оценивают по изменению высоты столба жидкости в капилляре (рис. 19). Если ρ – плотность раствора (практически равна плотности растворителя), то π (в атм) можно вычислить по формуле:

$$\pi = \frac{\Delta h_p}{1033,3}$$

Возможность определения молекулярной массы осмотическим методом ограничиваются точностью отсчета Δh и проницаемостью мембраны для частиц исследуемого вещества. Наиболее достоверные значения $\overline{M}_n$ находятся в пределах от $1 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^5$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. РАСТВОРИМОСТЬ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Растворение высокомолекулярных соединений принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей. Основная особенность растворов полимеров – их неидеальное (даже при значительных разбавлениях) поведение. Под идеальным поведением обычно понимают подчинение раствора закону Рауля, согласно которому отношение парциального давления пара p растворителя над раствором к давлению пара p_0 над чистым растворителем равно его мольной доле N_1 в растворе:

$$\frac{p}{p_0} = N_1$$

Изменение давления пара растворителя над раствором связано с изменением химического потенциала растворителя μ_1 , который определяется изменением энергии Гиббса компонентов раствора при их смешении. Поскольку растворы полимеров образуются самопроизвольно, их образование, как и всякий самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т.е.

$$\Delta G_{\text{см}} = (G_{\text{р-ра}} - \Sigma G_{\text{см}}) < 0,$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение энергии Гиббса при растворении; $G_{\text{р-ра}}$ – энергия Гиббса раствора; $\Sigma G_{\text{комп}}$ – сумма энергий Гиббса компонентов раствора до растворения.

Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии процесса уравнением:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}},$$

где $\Delta H_{\text{см}} = H_{\text{р-ра}} - \Sigma H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{р-ра}} - \Sigma S_{\text{комп}}$ – изменения энтальпии и энтропии системы при растворении, т.е. энтальпия и энтропия смешения.

Из условия $\Delta G < 0$ следует, что самопроизвольное растворение полимера реализуется в нескольких вариантах:

1. $\Delta H_{см} < 0$ и $\Delta S_{см} > 0$.

Растворение экзотермическое и сопровождается возрастанием энтропии. При этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными (в расчете на 1 моль растворителя и 1 моль звеньев полимера).

2. $\Delta H_{см} < 0$ и $\Delta S_{см} < 0$ при условии $|\Delta H_{см}| > |T\Delta S_{см}|$.

Растворение также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии. Это может происходить, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. При повышении температуры такие системы расслаиваются, т.е. они обладают *нижней критической температурой расслаивания* (НКТР). НКТР – это температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание.

3. $\Delta H_{см} > 0$ и $\Delta S_{см} > 0$ при условии $|\Delta H_{см}| < |T\Delta S_{см}|$.

Растворение эндотермическое и сопровождается возрастанием энтропии. Это наблюдается в неполярных растворителях. Расслаивание в таких системах происходит при понижении температуры, т.е. они обладают *верхней критической температурой расслаивания* (ВКТР), выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения.

4. $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta S_{см} > 0$.

Растворение атермическое и сопровождается возрастанием энтропии. Это наблюдается, например, при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере (полиизобутилена в изооктане, поливинилацетата в этилацетате и др.). Как известно, величина $\Delta H_{см} = \Delta U_{см} + p\Delta V_{см}$ характеризует изменение внутренней энергии ($\Delta U_{см}$) и изменение объема ($\Delta V_{см}$) системы при растворении. Поэтому условие $\Delta H_{см} = 0$ обычно означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости не изменяются по сравнению с исходными компонентами.

Величина $\Delta G_{см}$ позволяет количественно оценивать растворяющую способность растворителя по отношению к данному полимеру. Чем больше ее абсолютное значение, т.е. чем дальше находится система от состояния равновесия, тем больше термодинамическое сродство между компонентами, т.е. тем лучше растворитель. Хороший растворитель для данного полимера – это такая низкомолекулярная жидкость, в которой этот полимер образует систему, термодинамически устойчивую ($\Delta G < 0$) во всей области концентраций и в возможно более широкой области температур.

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. *Набухание* – это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема

полимера и изменением конформаций его молекул. Большие молекулы полимера характеризуются низкими значениями коэффициентов диффузии. Поэтому смешение осуществляется медленно, и его промежуточные стадии легко фиксируются. При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель на промежуточных стадиях растворения не только заполняет пустоты между отдельными звеньями (процесс, аналогичный капиллярной конденсации в твердых пористых телах), но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая при этом сплошности полимерного тела. Последнее приводит к значительному увеличению объема полимерной фазы по сравнению с исходным. Набухший полимер фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если процесс растворения самопроизвольно прекращается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Так, полимеры пространственно-сетчатого строения не могут полностью раствориться без разрыва химических связей. Они способны лишь ограниченно набухать, образуя гели. Состояние набухания характеризуют *степенью набухания* q , которую определяют как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера:

$$q = (m - m_0)/m_0 \text{ или } (V - V_0)/V_0 \text{ или } (V - V_0)/m_0, \quad (43)$$

где m_0 , V_0 – масса и объем исходного полимера; m , V – масса и объем набухшего полимера.

Максимальная, или равновесная, степень набухания определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и плотностью пространственной сетки полимера (при ее наличии). По значению равновесного набухания можно оценить плотность пространственной сетки. Процесс растворения может прекратиться на стадии ограниченного набухания и в случае линейных полимеров, если состав системы и условия соответствуют какой-либо точке на фазовой диаграмме, лежащей в области расслаивания.

Скорость набухания лимитируется скоростью взаимной диффузии компонентов системы и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, обычно удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_\infty - q), \quad (44)$$

где k – постоянная набухания; q_∞ – максимальная степень набухания; q – степень набухания в момент времени t .

После интегрирования этого уравнения получим:

$$\ln(q_{\infty} - q) = \ln q_{\infty} - kt. \quad (45)$$

По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln(q_{\infty} - q)$ от времени можно определить постоянную набухания.

В случае линейных полимеров при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное, т. е. произойти растворение полимера. При этом макромолекулы диффундируют в растворитель вплоть до образования гомогенного раствора.

Цель работы: измерение скорости и постоянной набухания вулканизата силоксанового каучука (резины) в толуоле и гексане.

Реактивы и образцы: вулканизат силоксанового каучука; толуол; гексан.

Приборы и посуда: прибор Догадкина для набухания (2 шт.); секундомер; резиновая груша; аналитические весы.

Методика выполнения работы: Скорость набухания измеряют объемным методом, используя прибор Догадкина (рис. 20).

Две небольшие пластинки резины (по 0,1–0,2 г) взвешивают на аналитических весах и помещают в приборы Догадкина, один из которых предварительно заполнен толуолом, другой – гексаном.

Набухание резины измеряют параллельно в двух растворителях, проводя замеры количества поглощенной низкомолекулярной жидкости через каждые 15 мин в течение 2 ч.

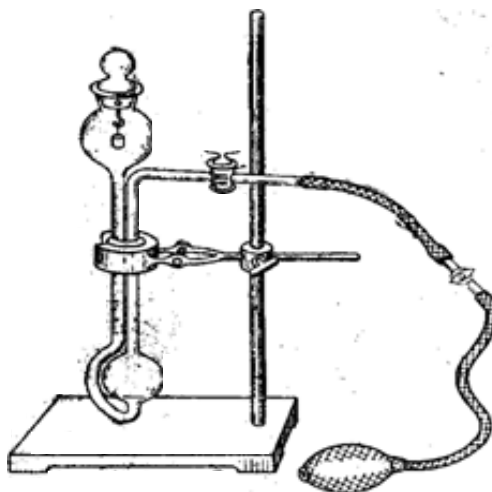


Рисунок 20 – Прибор Догадкина для измерения скорости набухания

Таблица 2 – Форма записи результатов

Растворитель	t	h	$q = V_1/m_0$	$\ln(q_{\infty} - q)$

Условные обозначения:

t – время от начала опыта, мин;

h – уровень жидкости в трубке;

V_1 – объем поглощенной жидкости, мл;

m_0 – масса образца до набухания, г;

q_∞ – степень максимального набухания.

Строят графики зависимостей степени набухания q и величины $\ln(q_\infty - q)$ от времени для двух растворителей. С учетом уравнения (45) находят постоянные набухания резины в толуоле и гексане.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРА В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ 25 °С

Цель работы: Метод основан на обработке 10 % и 17,5 % растворами гидроксида натрия и определении не растворившегося осадка после промывки и высушивания.

Приборы и посуда: сушильный шкаф, стеклянные стаканчики $V = 100 \text{ см}^3$, стеклянный фильтр Шотта, вакуум-насос.

Реактивы и образцы: раствор NaOH различной концентрации, раствор уксусной кислоты, $C = 10 \%$, дистиллированная вода, метилоранж.

Методика выполнения работы: 1 грамм полимера с известной влажностью вносят в раствор гидроксида натрия с различной концентрацией (5–10 %). Растворение проводят при 25 °С при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Полимер после взаимодействия с гидроксидом натрия отфильтровывают на фильтре Шотта с диаметром пор 0,56 мм и промывают дистиллированной водой или слабым раствором уксусной кислоты до нейтральной реакции по метилоранжу. Далее полимер количественно переносят стеклянной палочкой с фильтра в бюкс с известной массой и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Растворимость определяют по разности массы абсолютно-сухого полимера до и после растворения отнесенной к массе полимера до растворения.

Показатели растворимости полимера в растворах гидроксида натрия различной концентрации записывают в таблицу 3.

Таблица 3 – Определение растворимости заданного полимера в растворе гидроксида натрия разной концентрации

№										
	Полимер									
	Масса стакана, г									
	Масса стакана с воздушно-сухим полимером, г									
	Масса воздушно-сухого полимера, г									
	Влажность воздушно-сухого полимера, %									
	Масса абсолютно-сухого бюкса, г									
	Масса бюкса с абсолютно-сухим полимером, г									
	Масса абсолютно-сухого полимера после растворения, г									
	Масса абсолютно-сухого полимера до опыта, г									
	Растворимость в щелочи, %									

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОЛИМЕРАМ

Цель работы: определение калориметрическим методом интегральной теплоты взаимодействия полимера с различными растворителями (вода, щелочь).

Приборы и посуда: калориметрический стакан.

Реактивы и образцы: образцы полимера, раствор NaOH различной концентрации.

Методика выполнения работы: Образцы воздушно-сухого полимера весом 2,1–2,3 г помещают в тонкостенные стеклянные ампулы и сушат при 105 °С до постоянной массы. После сушки ампулы с полимером проводят калориметрическое исследование на калориметре (рис. 21).

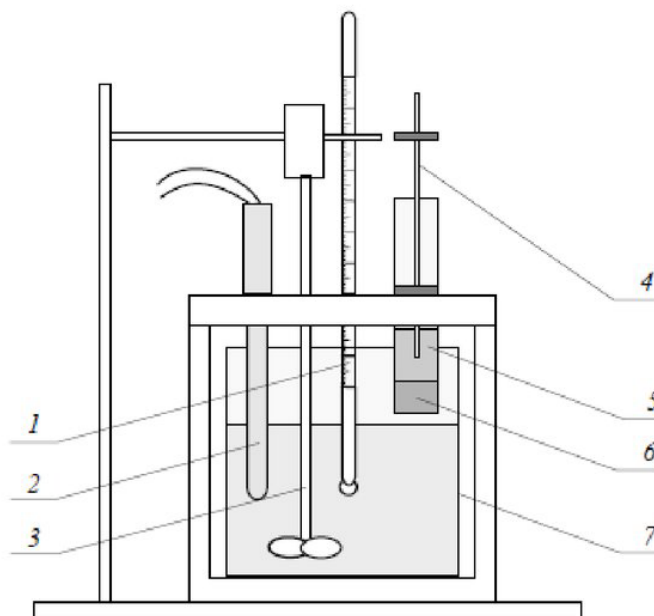


Рисунок 21 – Калориметрический стакан: 1 – термометр; 2 – нагреватель; 3 – мешалка; 4 – стеклянная палочка; 5 – исследуемое вещество; 6 – пробка; 7 – стакан

$$Q_{\text{оп}} = W \cdot \Delta R_{\text{оп}},$$

где W – тепловое значение калориметрической установки (0,11 кал/Ом для данного калориметра); $\Delta R_{\text{оп}}$ – изменение сопротивления термистора в течение опыта.

Таблица 4 – Интегральные теплоты взаимодействия полимера с водными растворами NaOH при 25 °С

№	Исходная концентрация раствора NaOH, m, моль NaOH/1000 г H ₂ O	Навеска полимера, г	Изменение сопротивления термистора в течение опыта, $\Delta R_{\text{оп}}$, Ом	Тепловой эффект взаимодействия полимера с растворами NaOH, $Q_{\text{оп}}$, кал	Измеренная теплота взаимодействия полимера с растворами NaOH, ΔH , кал/г полимера

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Литманович, Е. А. Лекции по спецкурсу «растворы полимеров»: методическое пособие / Е. А. Литманович. – М.: МГУ, 2020. – 95 с. – Текст: непосредственный.
2. Лысенко, Е. А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров / Е. А. Лысенко, А. А. Ефимова, И. В. Чернов, Е. А. Литманович. – М.: МГУ, 2020. – Текст: непосредственный.
3. Орлов, Ю. Н. Химия и физика высокомолекулярных соединений: лабораторный практикум / Ю. Н. Орлов. – Тольятти: Изд. ТГУ, 2020. – 74 с. – Текст: непосредственный.
4. Осовская, И. И. Технология полимеров. Применение и переработка. Самовосстанавливающиеся покрытия: учебное пособие / И. И. Осовская, М. Ю. Литвинов, А. П. Васильева. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. 2020. – 80 с. – Текст: непосредственный.
5. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с. – Текст: непосредственный.
6. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е. Б. Свиридов, В. К. Дубовый; Сев. (Арктич.) федер. ун-т. – 2-е изд., испр. и доп. – Архангельск: САФУ, 2016. – 392 с. – Текст: непосредственный.
7. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов, обучающихся по специальности 1-480102 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович. – Минск : БГТУ, 2010. – 98 с. – ISBN 978-985-434-975-6.
8. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с. – Текст: непосредственный.
9. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2010. – 368 с. – Текст: непосредственный.
10. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с. – Текст: непосредственный.
11. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с. – Текст: непосредственный.

Учебное издание

**Смирнова Анастасия Игоревна
Осовская Ираида Ивановна
Бочек Александр Михайлович**

Термодинамика растворов полимеров

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по
паролю. - Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 28.12.2024 г. Рег. № 5219/24

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.