

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. ГЛИКМАН и Л. А. РООТ

**ХАРАКТЕРИСТИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ РАЗБАВЛЕНИЯ
РАСТВОРОВ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 II 1949)

Для термодинамической характеристики растворов высокополимеров необходимо иметь экспериментальные данные об изменении при разведении растворов двух из трех величин, входящих в уравнение $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$.

Изменение теплосодержания ΔH обычно определяется калориметрически⁽¹⁾ или косвенно, по температурному коэффициенту осмотического давления⁽²⁾. Однако оба эти метода не обеспечивают достаточно точных результатов, иногда даже не позволяют уверенно судить о наличии какого-либо теплового эффекта и о его знаке. Для сильно же разбавленных растворов оба эти метода вовсе неприменимы. Поэтому мы для характеристики энергетических эффектов разбавления попытались применить метод, для этих целей до сих пор не применявшийся, а именно, дилатометрический.

Понятно, что изменение суммарного объема системы при различных процессах (набухания, растворения, разбавления) должно в той или иной мере соответствовать происходящему при этом изменению энергии системы, т. е. тепловому эффекту. Катц показал, что отношение объемного и теплового эффектов при набухании является постоянной для данной системы величиной и для разных систем имеет значения от $10 \cdot 10^{-4}$ до $60 \cdot 10^{-4}$ ⁽³⁾. Таким образом, объемный эффект может служить не только качественной, но и приблизительной количественной характеристикой энергетического эффекта процесса и, во всяком случае, характер изменения энергетического эффекта в ходе процесса может быть этим методом изучен с достоверностью.

Для определения небольших объемных эффектов, имеющих место при смешении некоторых жидкостей, одним из нас был предложен прибор, дававший возможность изучать процессы сольватации и десольватации высокополимеров при изменениях состава растворителя⁽⁴⁾.

На том же принципе сообщающихся сосудов, разделенных ртутным затвором, основан дилатометр, примененный нами для изучения эффектов набухания (рис. 1). Дилатометр для разбавления еще более прост: в нем нет ни изображенного на рис. 1 отростка *D*, через который при изучении набухания вводится в отделение *B* сухое вещество (после чего отросток запаивается), ни конусообразной перегородки *E*, удерживающей это вещество в отделении *B*. Заполнение дилатометра производится через капилляры, которые являются одновременно и измерительными капиллярами. В соединительное колено *C* через один из капилляров вводится ртуть, служащая для отделения растворителя

от разбавляемого раствора. Раствор вводится в отделение *B*, а растворитель — в отделение *A*. Воронкообразные расширения, в которые переходят капилляры, после заполнения прибора закрываются пробками, дилатометр помещается в большой водяной термостат, температура в котором поддерживается постоянной в пределах $\pm 0,002^\circ$. По установлении постоянства температуры жидкости в дилатометре, что обнаруживается по неизменности уровней в капиллярах, отмечается положение менисков. После этого прибор извлекается из термостата

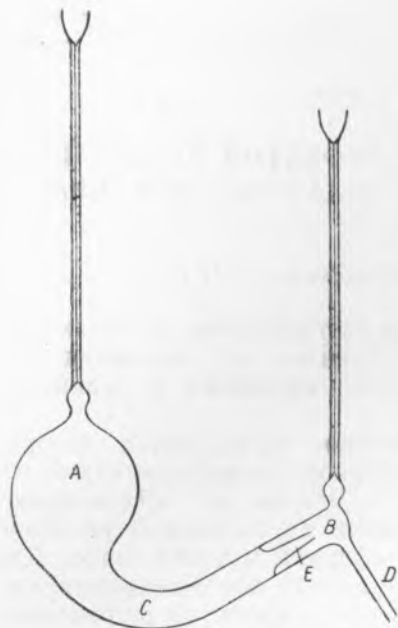


Рис. 1. Дилатометр для определения эффектов набухания и разбавления

и многократным переливанием ртути из одного колена в другое при легком разбалтывании достигается перемешивание жидкостей, после чего, по установлении той же температуры, вновь отмечается положение менисков в капиллярах (при перемешивании следят за тем, чтобы уровни жидкости не выходили из предела капилляров, чем практически исключается испарение). Контрольные опыты показали, что аналогичные операции с одной и той же жидкостью, помещенной в оба резервуара прибора, не приводят к изменению ее суммарного объема в пределах, соответствующих колебанию температуры $\pm 0,002^\circ$. Результаты же, полученные для системы нитроцеллюлоза—ацетон, в 10—20 раз превышают возможные вследствие таких колебаний температуры ошибки. Пользуясь приборами с разным объемом того и другого резервуаров (от 3 до 250 мл), мы имели возможность производить опыты с 2—20-кратным разведением при исходных концентрациях от 10 до 0,1%.

Полученные для систем нитроцеллюлоза—этилацетат и нитроцеллюлоза—ацетон результаты обнаруживают зависимость объемных эффектов (рассчитанных на 1 г сухой нитроцеллюлозы) от степени разбавления. Эта зависимость изображена графически на рис. 2. Ясно выраженный перегиб кривых лежит в области концентраций 0,3—0,2%: при разбавлении растворов нитроцеллюлозы в ацетоне до концентраций, больших 0,3%, объемные эффекты выражаются числами 0,001—0,006 мл/г, в то время как при разбавлениях до концентрации 0,25% и ниже эти величины возрастают до 0,010—0,030 мл/г, а суммарный объемный эффект разбавления от 10 до 0,025% составляет 0,050 мл/г.

Чтобы получить представление о значении этой величины, нами были определены объемные эффекты растворения той же нитроцеллюлозы, для чего в колено *B* дилатометра вводились сухая нитроцеллюлоза и бензол, который был избран в качестве индифферентной жидкости. В колено *A* вводился ацетон. Объемный эффект происходящего после смешения жидкостей растворения определяется по разности с объемным эффектом в контрольном опыте смешения соответствующих количеств бензола и ацетона. Полученные данные показали, что интегральный объемный эффект растворения измеряется величиной порядка 0,16 мл/г. Эффект разбавления от 10 до 0,4% составляет не более 5% интегрального эффекта растворения, тогда как объемный эффект разбавления от 0,3 до 0,05% достигает 25% интегральной величины.

Интересно, что область перегиба кривой $\Delta V/m$ — с приблизительно

Совпадает с областью резкого перегиба кривой $\eta_{уд}/c - c$ (для исследованного образца нитроцеллюлозы 0,15—0,20%).

Кривая зависимости объемного эффекта от разбавления, аналогичная кривой для системы нитроцеллюлоза—этилацетат, получена нами и для системы этилцеллюлоза—этилацетат, тогда как для системы полистирол—бензол при высоких разбавлениях не отмечено увеличения объемного эффекта, вообще очень малого.

Поскольку набухание и растворение нитроцеллюлозы в ацетоне сопровождается выделением тепла, приходится считать, что в этой системе энергия адгезии (сольватации) преобладает над энергией когезии. Набухание в таких системах неограничено и растворение должно быть полным. Но это не исключает ассоциации молекул растворенного вещества между собой за счет образования, например, водородных или дипольных связей. Период жизни таких связей очень мал и роль такой ассоциации незначительна в системах из низкомолекулярных веществ, но она становится существенной в случае растворов высокополимеров.

Как было указано одним из нас (5), если на две высокополимерные молекулы, имеющие сотни активных, способных к взаимной ассоциации атомных групп, в каждый данный момент приходится в среднем даже 2—3 таких кратковременных связи, то эти две молекулы должны оставаться неразобщенными в течение гораздо более длительного периода: ведь возникновение новых связей между сближенными высокополимерными молекулами статистически более вероятно, чем в случае их равномерного распределения в растворе. Поэтому в области некоторых достаточно низких концентраций (разных для разных систем) следует предвидеть наличие достаточно резкого перехода от состояния беспорядочного и относительно равномерного распределения молекул высокополимера в растворе к дискретной системе распределения ассоциатов этих молекул. Это предположение было подтверждено рядом косвенных экспериментальных данных: о концентрационной зависимости вязкости, об оптических свойствах получаемых из растворов высокополимеров лиофобных зелей и др. (6).

Приведенные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что в системе нитроцеллюлоза—ацетон в некоторой области низких концентраций, наряду с резким изменением некоторых физических свойств растворов, например вязкости (см. выше), обнаруживается и значительный энергетический эффект разбавления. Такой эффект можно приписать имеющему место в этой области распаду ассоциатов, сопровождающемуся сольватацией освобожденных от взаимной связи атомных групп.

Аналогичное объяснение приложимо и к системам: нитроцеллюлоза—этилацетат и этилцеллюлоза—этилацетат. Однако в этих системах энергия когезии, повидимому, выше энергии адгезии, растворимость обусловлена преимущественно энтропийным фактором. Увеличение

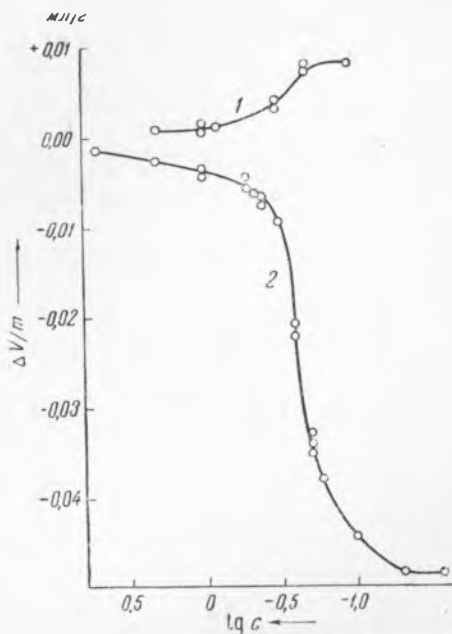


Рис. 2. Объемные эффекты разбавления растворов нитроцеллюлозы. 1 — этилацетат, 2 — ацетон

объема при разрыве водородных связей между гидроксильными и карбоксильными группами (наступающем при распаде ассоциатов) недостаточно компенсируется уменьшением объема вследствие дополнительной адсорбции молекул этилацетата.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
11 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. Роговин и В. Иванова, Колл. журн., 4, 19 (1938); В. Каргин и А. Тагер, ЖФХ, 15, 1036 (1941); J. Okamoto, Koll. Z., 65, 175 (1933).
² K. Meyer et Ch. Boissonas, Helv. Chim. Acta, 20, 783 (1937); 23, 430 (1940); G. Gee and L. Treloar, Trans. Farad. Soc., 38, 147 (1942); G. Gee, Rubber Chem. Techn., 17, 653 (1944).
³ J. Katz, Ergebn. Exp. Naturwiss., 3, 316 (1924); 4, 154 (1925).
⁴ С. Гликман, Koll. Z., 76, 84 (1936); ЖФХ, 11, 492 (1938).
⁵ С. Гликман, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 18, 10 (1948).
⁶ С. Гликман и Л. Комарова, Коллоидный журн., 10, 180 (1948).