

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. СТАРОБИНЕЦ и В. С. КОМАРОВ

**О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОГО РАСТВОРА
МЕЖДУ ФАЗОЙ ВЫСОКОПОЛИМЕРА И ФАЗОЙ РАСТВОРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 VII 1952)

Вопрос о распределении компонентов бинарного раствора между фазой высокополимера и фазой раствора находится в начальной стадии изучения (1-4).

Систематическое изучение этого вопроса важно как с точки зрения накопления экспериментальных данных по термодинамике тройных систем с участием высокополимеров, так и с точки зрения установления общего направления кривых изотермического равновесия в таких системах.

Нами детально изучено распределение компонентов в системах бинарный раствор плюс высокополимер. В качестве высокополимеров были взяты различные вулканизаты натурального каучука, а в качестве бинарных смесей — растворы различных представителей гомологического ряда нормальных спиртов в бензоле. Распределение изучено во всей области изменения составов бинарных смесей при температуре 20°.

Набухание изучалось в парах в приборе с ртутным затвором, изображенном на рис. 1.

Образцы отмывались в бензоле, спирте, смесях бензола и спирта и доводились до постоянного веса. Подготовленные таким образом образцы не растворялись в исследуемых бинарных смесях и оставались сухими в продолжение опыта. Для выяснения вопроса о времени, необходимом для установления равновесия, ставились кинетические опыты в таких же приборах. Раствор готовился по весу в нижнем шаре прибора и объем его колебался в пределах 1—1,5 мл. Навески образцов колебались около 0,500 г.

После окончания опыта (приблизительно через 10 суток) верхний шар прибора вскрывался и образец переносился для взвешивания и отмывки спирта в колбочку, содержащую 15 мл дистиллированной воды, а равновесный раствор из нижнего шара количественно переносился в мерную колбу на 100 мл. Полученные растворы, а также водные вытяжки набухшего полимера подвергались анализу с помощью интерферометра Цейсса.

Растворителем для приготовления исследуемых и калибровочных растворов служила дистиллированная вода, насыщенная бензолом. Досыщение бензолом водных вытяжек полимера производилось непосредственно в камере интерферометра путем добавления небольшой капли бензола. При окончательных расчетах распределения при помощи гра-

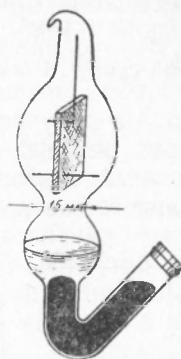


Рис. 1

фика парциальных упругостей паров учитывались количества компонентов в парообразной фазе.

Кривые набухание — состав, полученные нами в системах бензол — спирты для вулканизата состава: НК 100 вес. частей, конденсат К-1 1,25 вес. ч., сера 4 вес. ч., альдоль 1 вес. ч., окись цинка 25 вес. ч.,

сажа ламповая 35 вес. ч., мел отмученный 50 вес. ч., стеариновая кислота 1 вес. ч., и сосновая смола 2 вес. ч., приведены на рис. 2.

Во всех системах набухания отнесены к чистому каучуку.

Из рис. 2 видно, что чем ниже молекулярный вес спирта, тем выше проходит кривая набухание — состав. Этот факт вполне понятен с точки зрения структуры бензол-но-спиртовых смесей. Чем короче углеводородная цепь, тем более жесткую квазикристаллическую структуру образует спирт благодаря механизму водородной связи и тем сильнее бензол выталкивается из такой структуры в фазу пара, а тем более в фазу полимера, так как накопление бензола в последней ведет к резкому возрастанию энтропии (5). Так например, коэффициент распределения

Рис. 2. Кривые набухание — состав равновесного раствора в системах спирты — бензол. 1 — метиловый спирт, 2 — этиловый спирт, 3 — *n*-пропиловый спирт, 4 — *n*-бутиловый спирт, 5 — *n*-гексиловый спирт

бензола между разбавленным бензолным раствором метилового спирта и паром равен 4 (6), а коэффициент распределения бензола между разбавленным бензолным раствором метилового спирта и резиной вышеуказанного состава равен, согласно нашим измерениям, 16,5.

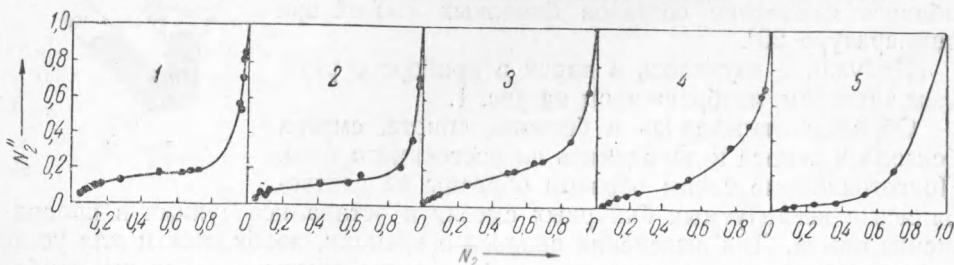


Рис. 3. Распределение спиртов между фазой высокополимера и фазой раствора. 1 — метиловый спирт, 2 — этиловый спирт, 3 — *n*-пропиловый спирт, 4 — *n*-бутиловый спирт, 5 — *n*-гексиловый спирт

На кривых набухание — состав в системах, образованных тремя низшими спиртами, имеется отчетливо выраженный максимум, наблюдаемый в системе метиловый спирт — бензол при молярной доле спирта 0,09 и перемещающийся в сторону меньших концентраций спирта в системах, образованных этиловым и *n*-пропиловым спиртами.

Анализ кривых молярная доля спирта в фазе полимера (N_2^II) — молярная доля спирта в фазе раствора (N_2), изображенных на рис. 3, позволяет уяснить вопрос о природе максимумов на кривых набухание — состав.

Бросается в глаза чрезвычайное сходство этих кривых с соответствующими кривыми состав пара — состав жидкости (6). В обоих слу-

чаях у низших спиртов имеется почти плоский участок в области средних концентраций. В случае равновесия жидкость — пар возникновение таких плоских участков объясняется очень медленным изменением летучести спирта с увеличением его концентрации благодаря медленному росту числа молекулярных групп спирта в растворе. Аналогичное явление, как это видно из рис. 3, имеет место и в случае равновесия полимер — раствор. Отсюда следует, что фаза высокополимера ведет себя по отношению к фазе раствора аналогично пару в том смысле, что она поглощает только одиночные молекулы спирта. Это заключение подтверждается еще следующими соображениями. В системах, образованных низшими спиртами, отношение концентрации спирта в фазе пара к его концентрации в фазе полимера равно приблизительно 3 для области средних концентраций. Тот факт, что летучесть спирта в фазе полимера становится равной его летучести в фазе пара (состоящей, как известно, из одиночных молекул) при значительно меньших концентрациях спирта, свидетельствует о том, что в фазе полимера спирт находится в виде одиночных молекул, энергично выталкиваемых из этой фазы.

Коэффициент распределения метилового спирта между фазами раствора и полимера равен 1,56. При переходе к следующим спиртам величина коэффициента уменьшается и становится равной 0,3 у нормального гексилового спирта. В таком изменении коэффициента распределения ярко проявляется дифильный характер молекул спиртов. У метилового спирта преобладание влияния полярной группы над углеводородным радикалом проявляется в тенденции к выталкиванию из фазы разбавленного бензольного раствора в фазу полимера. Коэффициент распределения больше 1 является количественной мерой этой тенденции. Переход в фазу полимера обеспечивает добавочную убыль свободной энергии системы за счет взаимодействия полярных групп спирта и полимера. У *n*-гексилового спирта аполярный углеводородный радикал заметно подавляет влияние полярной группы и тенденция к переходу в фазу полимера резко уменьшается, что проявляется как в малой величине коэффициента распределения, так и в общем виде кривой набухания — состав, становящейся вогнутой к оси составов. У следующих за гексиловым спиртов эта тенденция должна усилиться и может привести к появлению минимума на кривой набухания — состав, что и наблюдалось нами в системе октадецилового спирта — бензол.

Что касается коэффициента распределения бензола между обеими фазами, то он убывает от значения 16,5 в бесконечно разбавленных растворах бензола в метиловом спирте до значения 3,3 в таких же растворах гексилового спирта.

Так как в системах с участием низших спиртов фаза полимера в области разбавленных бензольных растворов спиртов относительно богаче спиртом, а в области разбавленных спиртовых растворов бензола, наоборот, бензолом, — неизбежно существование такой точки, в которой составы обеих фаз равны друг другу. В этой точке и наблюдается максимум на кривой набухания — состав, как это отчетливо видно из сопоставления соответствующих кривых рис. 2 и 3.

Таким образом, распределение между бинарной жидкой смесью и нерастворимым полимером подчиняется первому закону Д. П. Коновалова (?): в точке экстремума на кривых изотермического равновесия составы обеих фаз равны друг другу. Обратное равенство составов обеих фаз является необходимым условием появления экстремума на кривых набухания. Причина появления максимума на кривой набухания — состав выступает особенно отчетливо при сопоставлении кривых парциальной свободной энергии спирта в фазах раствора и полимера. Значения парциальных свободных энергий вычислены из данных об

активности спиртов в системах спирты — бензол, приведенных в работе одного из нас (8). В системе этиловый спирт — бензол кривая парциальной свободной энергии спирта в фазе полимера проходит ниже кривой в фазе раствора, но при молярной доле спирта, равной 0,06 и соответствующей максимуму набухания, она пересекает кривую парциальной свободной энергии в фазе раствора и в области более разбавленных растворов проходит выше ее. Следовательно, начиная с $N_2 = 0,06$, переход спирта в фазу полимера сопровождается большей убылью свободной энергии, чем переход в фазу бинарного раствора. Дополнительный переход спирта в фазу полимера вызывает резкое возрастание потенциального барьера и уменьшение гибкости цепей полимера, следствием чего является уменьшение количества поглощенного бензола. Этим объясняется тот факт, что в системах, в которых мы наблюдали максимумы на кривых набухания, парциальное поглощение бензола также проходит через максимум.

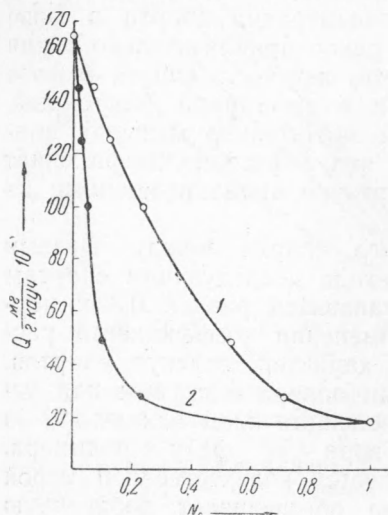


Рис. 4. Кривые набухания — состав в системе *n*-гексильовый спирт — бензол. 1 — фаза бинарного раствора, 2 — фаза высокополимера

раствора, а нижняя к фазе полимера. Из рис. 4 видно, что фаза полимера обогащена бензолом сравнительно с фазой раствора. При набухании наблюдается большее смещение концентраций, чем при испарении. Отсюда следует, что набухание высокополимера может служить методом разделения смесей полярных и неполярных молекул.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
11 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Gee, Trans. Farad. Soc., 40, 463 (1944). ² M. Magat, J. de chim. phys., 46, 352 (1949). ³ Л. Б. Смолина, Е. А. Калабановская, Колл. журн., 10, в. 5 (1948). ⁴ В. А. Виленский, Т. В. Матвеева, там же, 13, 412 (1951). ⁵ А. А. Тагер, Высокмолекулярные соединения, в. 3, 7, М., 1945. ⁶ F. Tguthorn, W. Wyatt, Trans. Farad. Soc., 24, 40 (1928). ⁷ Д. П. Коновалов, Об упругости пара растворов, СПб, 1884, стр. 37. ⁸ Г. Л. Старобинец, К. С. Старобинец, Л. А. Рыжикова, ЖФХ, 25, 1186 (1951).