

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ
ФАЗАОБРАЗУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ ДВУХФАЗНЫХ
ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Э.А.МАСИМОВ, Т.О.БАГИРОВ, Х.Т.ГАСАНОВА
Бакинский Государственный Университет

С помощью теории Флори-Хаггинса для растворов полимеров вычислены термодинамический параметр взаимодействия компонентов двухфазных систем декстран-поливинилпирролидон(ПВПД)-вода. Получено, что с изменением условия образования двухфазных систем, параметр взаимодействия декстран-ПВПД не меняется и очень мала, а параметры взаимодействия декстран-вода и ПВПД-вода значительно больше и меняются корреляционной зависимостью. А также вычислены параметр взаимодействия между компонентами системы $PEQ-C_4O_6H_4Na_2-H_2O$. Полученными результатами подтверждаются возможности использования теории Флори-Хаггинса для водных растворах полимеров.

Основы статистической термодинамики растворов полимеров, на которых базируются современные представления о смесях полимеров в общем растворителе, были разработаны независимо друг от друга Флори и Хаггинсом. Теория Флори-Хаггинса основана на решеточной модели раствора с условием, что молекула полимера занимает ряд примыкающих друг к другу ячеек решетки, а молекула растворителя – одну ячейку. Привлеченная Флори теория регулярных растворов Гильдебранда рассматривает растворы, образование которых происходит с энтропией смешения, равной идеальной энтропии смешения и без изменения объема. Эта теория пригодна лишь для растворов компонентов, молекулы которых малополярны, имеют молекулярное поле шаровой симметрии и смешиваются с пренебрежимо малым изменением объема. Допущение идеальной энтропии смешения при отличном от нуля тепловом эффекте смешения представляет собой допущение о независимости расположения молекул в растворе от теплового эффекта. Учет неравномерности распределения молекул компонентов был положен в основу теории строго регулярных растворов. Эта теория основана на решеточной модели, в которой приняты следующие допущения: 1) структура считается квазикристаллической; 2) учитывается взаимодействие лишь между ближайшими молекулами; 3) потенциальная энергия включает конфигурационную и акустическую, не зависящую от того, находится ли молекула в чистой жидкости или в растворе; 4) каждая молекула занимает одно место в решетке, потен-

циальная энергия обмена местами молекул разных жидкостей описывается уравнением:

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

где E_{11} – энергия контакта молекул типа 1, E_{22} – энергия контакта молекул компонента 2, E_{12} – энергия контакта молекул компонентов 1 и 2, ω_{12} – энергия образования контакта между молекулами компонентов 1 и 2.

Для неатермических смесей в решеточной модели теплота смешения рассчитывается как обменный вклад, добавляемый к комбинаториальной энтропии смешения. Наличие теплоты смешения обусловлено различием в суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий в чистых компонентах и в растворе. Поскольку в жидкостях силы взаимодействия между незаряженными молекулами быстро убывают с расстоянием, то при рассмотрении парных взаимодействий в обычных жидкостях можно ограничиться учетом лишь непосредственных соседей данной молекулы. Изменение энергии при образовании одного контакта типа 1-2 (полимер-растворитель) описывается уравнением (1). Учитывая, что каждая молекула растворителя имеет $z\phi_2$ соседних молекул полимера, Флори ввел безразмерный параметр, называемый термодинамическим параметром взаимодействия :

$$\chi_1=z \Delta\omega_{12}/kT \quad (2),$$

где T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана. Параметр χ_1 характеризует избыточную энергию взаимодействия в растворе, приходящуюся на одну молекулу растворителя. ($kT \cdot \chi_1$ представляет собой разность энергий молекулы растворителя, погруженной в полимер и в чистый растворитель).

Большинство работ по исследованию термодинамической совместимости полимеров было выполнено в присутствии растворителя. Эти работы подробно обсуждаются в монографии Нестерова и Липатова [1]. В то же время экспериментальные данные о влиянии растворителя на термодинамическую совместимость полимеров в растворе побудили многих ученых пересмотреть выводы теории о роли растворителя в тройных системах полимер-полимер- растворитель. Такой пересмотр приводил к выводу о том, что ограниченная совместимость в области умеренных концентраций полимеров связана с неравенством взаимодействий двух полимеров с растворителем и фазовое расслоение может происходить, если $\chi_{12} \neq \chi_{13}$ даже при $\chi_{23} \leq 0$. Влияние различий во взаимодействиях фазообразующих полимеров с растворителем на фазовое расслоение в тройной системе, описываемое величиной $|\chi_{12} - \chi_{23}| = \Delta\chi$, в литературе обычно называют $\Delta\chi$ эффектом [2]. Надо отметить, что очень многие данные, приводимые в литературе четко показывают, что роль растворителя в тройных системах полимер-полимер-растворитель более существенна, чем это следовало из первоначальной теории Скотта [3]. Более того, эти данные подтверждают вывод о том, что полимеры,

несовместимые в растворе, не обязательно будут несовместимыми в отсутствие растворителя, например, полистирол-поливинилметилловый эфир.

Параметр термодинамического взаимодействия определяется из состава сосуществующих фаз в расслоившихся тройных системах полимер-полимер-растворитель по уравнению

$$\chi_{23} = \frac{(1/V_2)\ln(\varphi_2^I/\varphi_2^{II}) + (1/V_3)\ln(\varphi_3^I/\varphi_3^{II}) + (\chi_{13}/V_1 - \chi_{12}/V_2)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I)}{V_1(\varphi_3^{II} - \varphi_3^I) + (\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)},$$

где φ_1, φ_2 и φ_3 , - объемные доли растворителя и полимеров в фазах; χ_{12} и χ_{13} - параметры термодинамического взаимодействия растворителя с полимером 2 и 3; V_1, V_2 и V_3 молярные объемы растворителя и полимеров; индексы I и II показывают сосуществующие фазы системы.

В литературе рассматриваются ограничения, препятствующие использованию классической теории Флори-Хаггинса для термодинамического описания фазового расслоения в трехкомпонентных полимерных системах, растворителем в которых является вода. Тем не менее, с учетом особенностей воды как растворителя попытка применения этой теории к анализу фазового расслоения в водных полимерных системах кажется оправданной. В предлагаемой работе рассматриваются результаты, полученные при анализе бинодалей фазовых диаграмм двухфазных систем декстран-поливинилпир-ролидон(ПВПД)-вода в температурном интервале 8°-50°C. Величины параметра термодинамического взаимодействия компонентов системы приведены в таблице 1 (ошибка при вычислении χ составляет $\pm 0,003$) [4].

Таблица 1

Величины параметра термодинамического взаимодействия компонентов двухфазных систем декстран-ПВПД-вода

№	t, °C	$\chi_{\text{дек-вода}}$	$\chi_{\text{ПВПД-вода}}$	$\chi_{\text{дек-ПВПД}}$
1	8	0,542	0,564	0,013
2	23	0,573	0,592	0,011
3	38	0,620	0,629	0,011
4	50	0,631	0,637	0,012

При анализе величин термодинамического параметра взаимодействия декстран-ПВПД ($\chi_{\text{дек-ПВПД}}$) обращает на себя внимание, что величина этого параметра в системе декстран-ПВПД-вода в исследованном интервале температур не изменяется и составляет в среднем $0,012 \pm 0,003$. Это, по видимому, указывает на отсутствие взаимосвязи между условиями фазового расслоения в системе и прямыми взаимодействиями между фазообразующими полимерами в этой системе. В этом случае наблюдаемые изменения величин термодинамических параметров взаимодействия декстран-вода и ПВПД-вода ($\chi_{\text{дек-вода}}$ и $\chi_{\text{ПВПД-вода}}$) можно объяснить за счет изменением состояния (структуру) растворителя с изменением температуры.

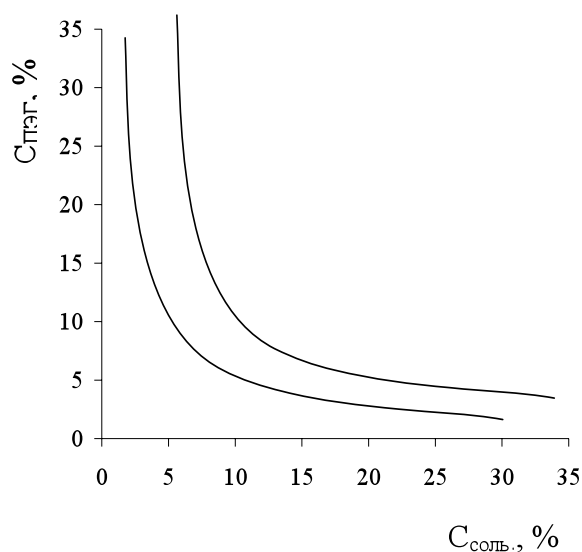


Рис.1 Бинодали фазовых диаграмм двухфазных систем ПЭГ- $C_4O_6H_4Na_2$ - H_2O :
 1 – в присутствии 0,25 моль/л тэокарбамида и без добавок;
 2 – в присутствии 1,0 моль/л карбамида

В настоящее время для образования водных двухфазных систем все чаще используют пару полимер-неорганический электролит. Водные двухфазные системы, которые образуются в смесях полимера и неорганического электролита, отличаются как высокой эффективностью при разделении биологических материалов, так и относительно низкой стоимостью. В предлагаемой работе исследована двухфазная система полиэтиленгликоль(ПЭГ)-натриевой соли винной кислоты($C_4O_6H_4Na_2$)- H_2O . Рассмотрено влияние карбамида, тэокарбамида и этилового спирта на фазовые диаграммы системы, а также вычислены параметры взаимодействия полимер-растворитель для разных фракции полимера, согласно теории Флори-Хаггинса при термодинамическом анализе бинодалей исследованных систем.

Бинодали фазовых диаграмм двухфазных систем ПЭГ(6000) $C_4O_6H_4Na_2$ - H_2O , содержащих 1,0 моль/л карбамида и 0,25 моль/л тэокарбамида и без этих добавок, приведены на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение карбамида (мочевины) в водный раствор ПЭГ и натриевая соль винной кислоты приводит к улучшению растворимости, т.е. в присутствии карбамида фазовое расслоение происходит при более высоких концентрациях фазообразующих компонент. При добавлении этилового спирта получается наоборот, а в случае тэокарбамида не происходит никаких изменений.

Полученные данные легко объяснить, если предположить, что фазовое расслоение происходит в водной смеси ПЭГ-соль вследствие воз-

никновения в этой системе двух различных сосуществующих, но взаимно несмешивающихся структур (состояний) воды. Такие структуры могут возникать благодаря разной ориентации молекул воды вблизи молекул фазообразующих компонентов. Как известно, карбамид вызывает заметные изменения межмолекулярных взаимодействий в воде и в водных растворах, приводя к разрушению структуры воды. И поэтому фазовое расслоение в присутствии карбамида происходит при более высоких концентрациях фазообразующих компонентов. Этиловый спирт структурирует воду, а тэокарбамид не влияет на структуру воды.

Аналогично методу, предлагаемому Алленом[5], можно вычислять параметр термодинамического взаимодействия между компонентами двухфазных систем полимер-неорганический электролит $\chi_{\text{пол.-растворитель}}$. Отметим, что в этом случае система рассматривается как двухкомпонентная, т.е. в качестве растворителя служит солевой раствор воды. Тогда уравнение $\chi_{\text{ПЭГ-растворитель}}$ принимает следующий вид:

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{\ln(\varphi_1^I / \varphi_1^{II}) + \ln(\varphi_2^I / \varphi_2^{II}) + (V_2/V_1 - 1)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) + (V_1/V_2 - 1)(\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)}{V_2[(\varphi_1^{II})^2 - (\varphi_1^I)^2] + V_1[(\varphi_2^{II})^2 - (\varphi_2^I)^2]}$$

где φ_i^k – объемные доли растворителя ($i=1$) и полимера ($i=2$) в сосуществующих фазах I ($k=I$) и II ($k=II$), V_1 и V_2 молярные объемы растворителя и полимера в сосуществующих фазах системы.

Для разных фракций ПЭГ построены бинодальные кривые и, согласно теории Флори-Хаггинса, определен $\chi_{\text{ПЭГ-растворитель}}$ термодинамический параметр взаимодействия между компонентами двухфазных систем ПЭГ- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$. Получено, что в нижней фазе $\chi_{\text{ПЭГ-растворитель}} = 0,501 \pm 0,003$ и постоянна для разных фракций и концентраций полимера, а для верхней фазы с увеличением как молекулярного веса, так и концентрации полимера $\chi_{\text{ПЭГ-растворитель}}$ уменьшается ($\chi_{\text{ПЭГ-растворитель}} = 0,569 \div 0,504$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, Наукова Думка, 1984, -стр. 299
2. McMaster P. L. Aspects of polymer-polymer thermodynamics. – Macromolecules, 1973, 6, №5, p.760-763.
3. Scott R.L. The thermodynamics of high – polymer solutions. J. Chem. Phys., 1949, 17, №2, p. 268-279.
4. Багиров Т.О. Влияние температуры на совместимость декстрана с некоторыми неионными полимерами. Кандидатская диссертация, Баку, 1988 г.
5. Allen G., Gee G., Nicholson J.P. . The miscibility of polymers. Polymer, 1960, 1, №1 p.56-62

**İKİFAZALI POLİMER-SU SİSTEMLƏRİNDƏ
FAZAƏMƏLƏGƏTİRƏN KOMPONENTLƏR ARASINDAKI
QARŞILIQLI TƏSİR PARAMETRİNİN TƏYİNİ**

E.Ə.MƏSİMOV, T.O.BAĞIROV, X.T.HƏSƏNOVA

XÜLASƏ

Polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsindən istifadə etməklə dekstran-PVPD-su ikifazalı sisteminin komponentləri arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametri hesablanmışdır. Alınmışdır ki, temperaturun dəyişməsi ilə dekstran-PVPD qarşılıqlı təsir parametri sabit qalır və çox kiçikdir, dekstran-su və PVPD-su qarşılıqlı təsir parametrləri isə kifayət qədər böyükdür və temperaturun dəyişməsi ilə müəyyən korrelyasiya asılılığı ilə dəyişir. Eyni zamanda, PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazalı sisteminin komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsir parametri hesablanmışdır. Nəticələr təsdiq edir ki, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini polimerlərin sulu məhlullarına da tətbiq etmək olar.

**CALCULATION OF THERMODYNAMIC INTERACTION PARAMETERS
BETWEEN PHASE-FORMING
COMPONENTS IN TWO-PHASE AQUA-POLYMER SYSTEM**

E.A.MASIMOV, T.O.BAGIROV, X.T.HASANOVA

SUMMARY

By using the Flory-Huggins theory for polymer solutions the thermodynamic parameters of interaction between phase-forming components of two-phase systems PVPD-dextran-water were calculated. It is obtained, that the dextran –PVPD interaction parameter does not change and is very small, but the interaction parameters for dextran-water and PVPD-water are sufficiently large and are changed by correlation dependence. The interaction parameters between the components PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O were calculated. The obtained results confirms that the Flory-Huggins theory is applicable for water solutions of polymers.