

# Высокомолекулярные соединения

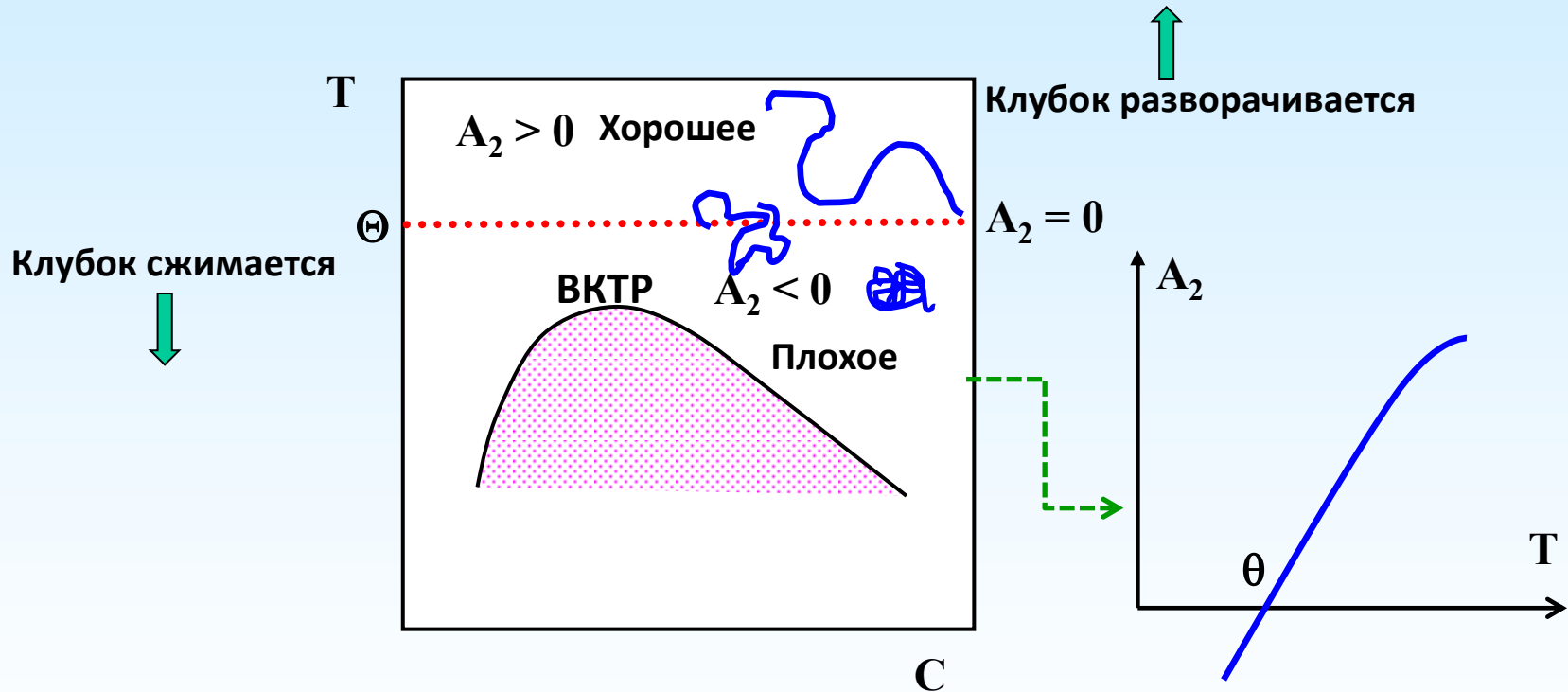
*(Лысенко Е.А.)*

## ***Лекция № 5 (Θ-Температура)***

- 1. Θ-температура и идеальность раствора.***
- 2. Θ-температура и фазовые равновесия.***
- 3. Θ-температура и размеры макромолекулярных клубков.***

***1.1. Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя.***

$A_2 = A_2(T) \Rightarrow$  в зависимости от температуры, один и тот же растворитель может быть для данного полимера и хорошим, и плохим, и псевдоидеальным. Конкретная зависимость качества растворителя от температуры определяется типом фазовой диаграммы.



**Для системы полимер-растворитель с ВКТР (НКТР) существует одна и только одна температура  $T = \Theta \geq \text{ВКТР}$  ( $T = \Theta \leq \text{НКТР}$ ), при которой раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов ( $A_2 = 0$ ). Эта температура получила название  $\Theta$ -температуры.**

$$\Delta G_{см} = \Delta G_{см.ид} + \Delta G_{см.изб}$$

$$\Delta S_{см} = \Delta S_{см.ид} + \Delta S_{см.изб} \quad \Delta H_{см} = 0 + \Delta H_{см.изб} = \Delta H_{см.изб}$$

$$\Delta S_{см.ид} = -R\{n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2\} \quad \Delta G_{см.ид} = RT\{n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2\}$$

$\Delta G_{см.изб}$  – избыточное изменение свободной энергии, учитывающее отклонение от идеального поведения; При  $\Delta G_{см.изб} > 0$  растворитель является плохим по отношению к полимеру, а при  $\Delta G_{см.изб} < 0$  – хорошим. В свою очередь

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

Идеальный раствор:  $\Delta G_{см.изб} = 0$ , причем  $\Delta H_{см} = 0$  и  $\Delta S_{см.изб} = 0$ .

Псевдоидеальный раствор:  $\Delta H_{см} \neq 0$  и  $\Delta S_{см.изб} \neq 0$ , но  $\Delta G_{см.изб} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см.изб} = 0$

$$\Theta = \frac{\Delta H_{см}}{\Delta S_{см.изб}}$$

**$\Theta$ -температура есть термодинамическая КОНСТАНТА для данной пары полимер-растворитель.**

## 1-ое определение $\Theta$ -температуры:

$\Theta$ -температура – это температура, при которой любой неидеальный раствор (в том числе полимерный) формально подчиняется законам идеальных растворов (законам Вант-Гоффа, Рауля и др.)



5

***1.2. Связь  $A_2$  и  $\chi$  с  $\Theta$ -  
температурой. Теория Флори-  
Хаггинса.***

Мы знаем, что:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) = 0 \quad \chi = \frac{\Delta E}{RT}$$

При  $T = \Theta$ ,  $A_2 = 0$ ,  $\Rightarrow \chi = 1/2$ , поэтому можно записать:

$$\chi_{(T=\Theta)} = \frac{\Delta E}{R\Theta} = \frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad \Delta E = \frac{R\Theta}{2} \quad \longrightarrow \quad \chi = \frac{R\Theta}{2RT} = \frac{\Theta}{2T}$$



$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \frac{\Theta}{2T} \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

**Выводы:**

✓ Теория Флори-Хаггинса предсказывает существование систем полимер-растворитель только с ВКТР, т.е. в этой теории качество растворителя всегда растет с ростом температуры;

✓ Это происходит потому, что теория Флори-Хаггинса рассматривает только вариант случайного расположения сегментов макромолекул и молекул растворителя, при котором всегда  $\Delta S_{см.изб} > 0$



***1.2. Связь  $A_2$  и  $\chi$  с  $\Theta$ -  
температурой. Общее  
рассмотрение.***

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} \quad \text{Парциальная мольная величина } Y$$

$$\Delta\mu_1 = \left( \frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left( \frac{\partial \Delta H_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} - T \left( \frac{\partial \Delta S_{cm}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1ud} + \Delta\mu_{1узб} \quad \Delta\mu_{1узб} = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1узб} \quad \Delta\bar{H}_1 = \Theta\Delta\bar{S}_{1узб}$$

**Соотношения между изменениями парциальных мольных величин аналогичны таковым для изменений общих термодинамических функций системы**

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1^0} = -\frac{(\Delta\mu_{1ud} + \Delta\mu_{1узб})}{\bar{V}_1^0} = -\frac{\Delta\mu_{1ud}}{\bar{V}_1^0} - \frac{(\Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1узб})}{\bar{V}_1^0} = \pi_{ud} + \pi_{узб}$$



$$\pi_{изб} = \frac{T\Delta\bar{S}_{1изб} - \Delta\bar{H}_1}{\bar{V}_1^0} = RT \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) C^2$$

$$M_1 = \rho_1 V_1^0 \quad \downarrow \quad \varphi_2 = C / \rho_2$$

$$\frac{1}{2} - \chi = \frac{\Delta\bar{S}_{1изб}}{R\varphi_2^2} - \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}$$

Энтропийное  
слагаемое

$$\psi_1 = \frac{\Delta\bar{S}_{1изб}}{R\varphi_2^2}$$

$$k_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}$$

Энтальпийное  
слагаемое

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1$$

**Таким образом, в общем случае параметр  $\chi$  связан с изменением парциальной избыточной свободной энергии растворителя (а не только энтальпии) и может быть представлен как сумма двух слагаемых (энтальпийного ( $k_1$ ) и энтропийного ( $\psi_1$ )); параметр  $\chi$  характеризует степень отклонения полимерного раствора от идеальности**

При  $\Theta$ -температуре:  $\Delta\bar{H}_1 - \Theta\Delta\bar{S}_{1изб} = 0$

$$k_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\Delta\bar{S}_{1изб}}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\psi_1}{T}$$

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1 = \psi_1 - \frac{\Theta\psi_1}{T} = \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

$\psi_1 > 0$  (положительное изменение избыточной парциальной энтропии растворителя) – система с ВКТР (например, в теории Флори-Хаггинса  $\psi_1 = 1/2$ );

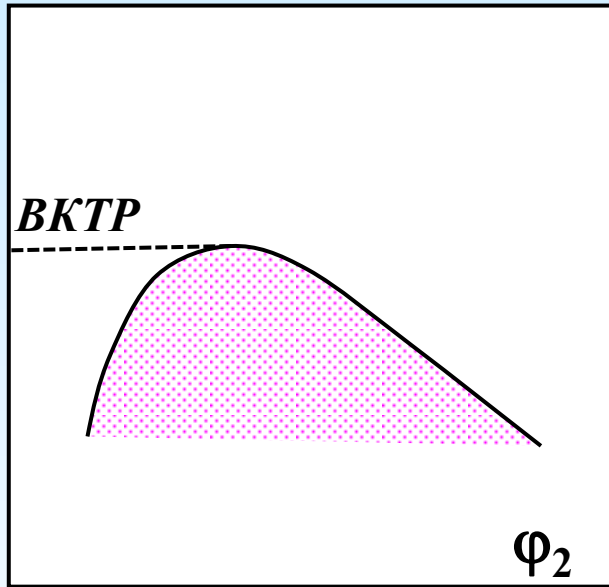
$\psi_1 < 0$  (отрицательное изменение избыточной парциальной энтропии растворителя) – система с НКТР

## ***2. $\Theta$ -температура и фазовые равновесия***

***(как связана  $\Theta$ -температура с ВКТР/НКТР и молекулярной массой полимера?)***

$P$  – степень полимеризации

T



Термодинамическое условие критической точки:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right) = \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} \right) = 0$$

Ч. Тэнфорд, Физическая химия полимеров,  
М. Химия, 1965, стр. 285 – 288.

Из теории Флори-Хаггинса:

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



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

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

Решая систему уравнений  
относительно  $\varphi_2$  и  $\chi$ , получим  
для критических значений этих  
величин следующие выражения



**15** $P \gg 1$ 

$$\varphi_{2kp} = \frac{1}{1 + \sqrt{P}} \approx \frac{1}{\sqrt{P}}; \quad \chi_{kp} = \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P};$$



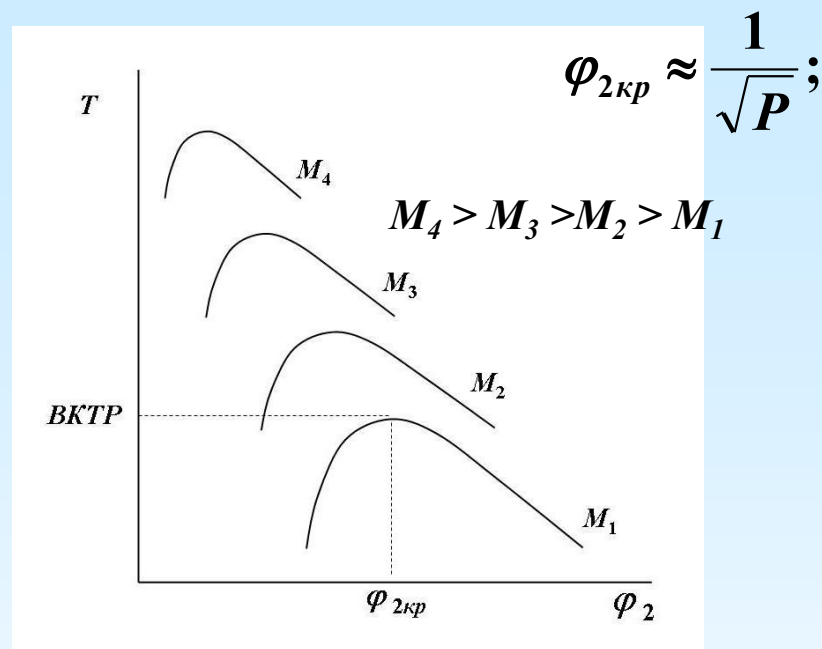
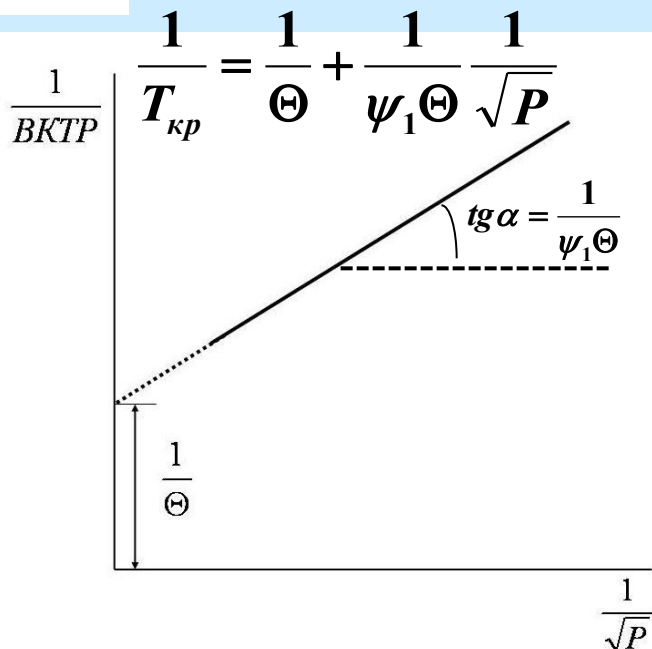
$$\frac{1}{2} - \chi_{kp} = \frac{1}{2} - \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P} = \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T_{kp}} \right)$$



$$\frac{1}{T_{kp}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \left( \frac{1}{2P} + \frac{1}{\sqrt{P}} \right)$$

 $P \gg 1$ 

$$\frac{1}{T_{kp}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{P}}$$



$\psi_1 > 0$  – система с ВКТР – с ростом степени полимеризации (молекулярной массы) ВКТР смещается влево (в сторону более разбавленных растворов) и вверх (в сторону более высоких температур).

$\psi_1 < 0$  – система с НКТР – с ростом степени полимеризации (молекулярной массы) НКТР смещается влево (в сторону более разбавленных растворов) и вниз (в сторону более высоких температур).



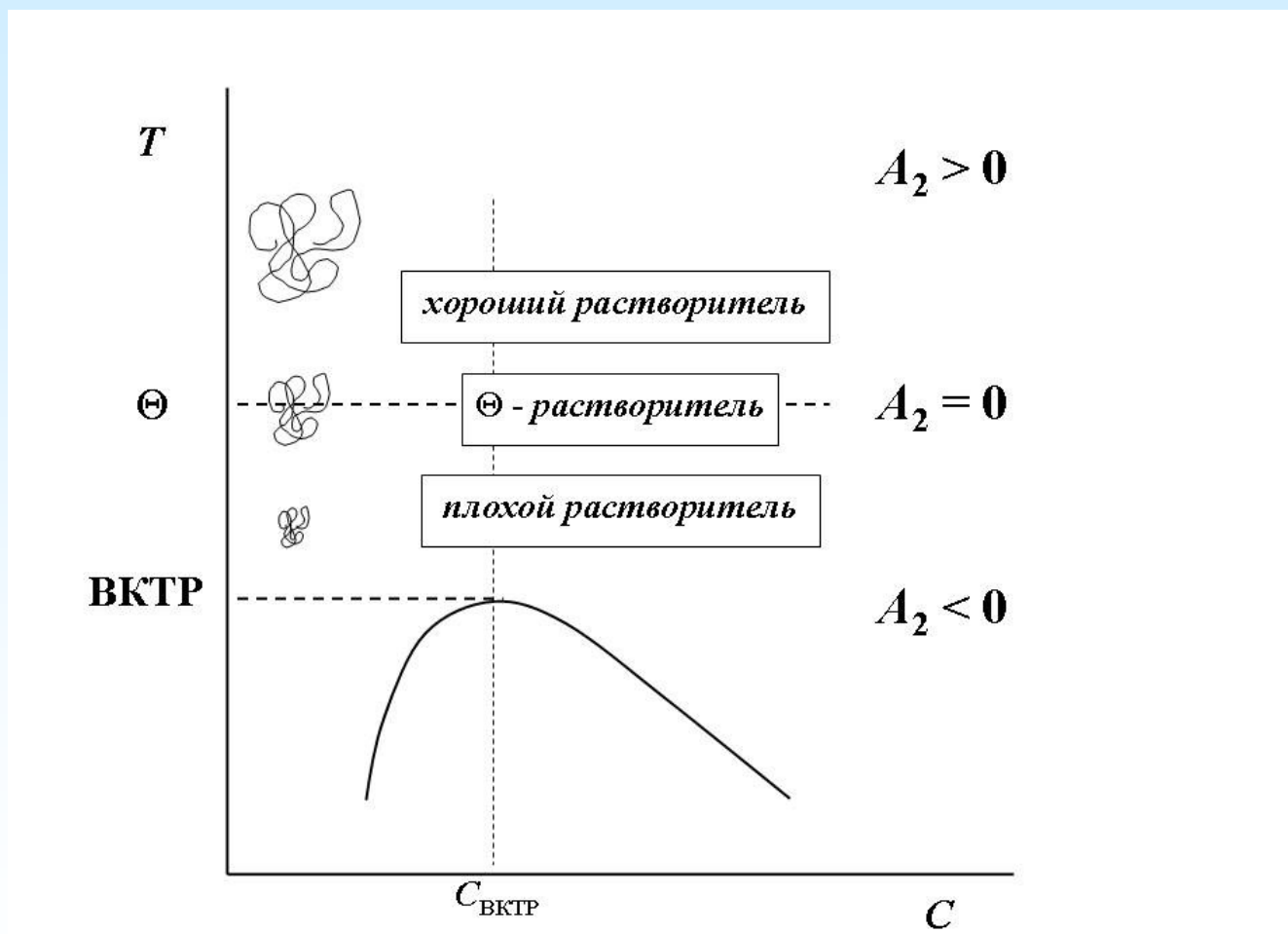
## 2-ое определение $\Theta$ -температуры:


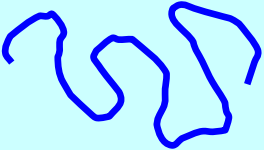
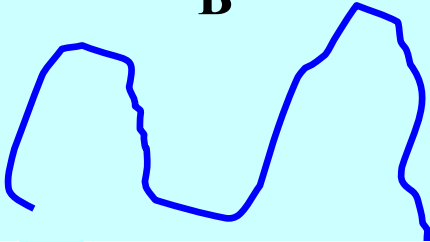
$\Theta$ -температура – это критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.



### ***3. $\Theta$ -температура и размеры макромолекулярных клубков***

ВОПРОС: Как меняются размеры  
макромолекулярных клубков в зависимости от  
качества растворителя?



<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>
		
<p><i>Плохой р-тель</i>  <math>A_2 &lt; 0;</math>  <math>\alpha &lt; 1</math>  <math>\chi &gt; 1/2</math>  <i>Компактная конформация</i></p>	<p><i>Θ-р-тель</i>  <math>A_2 = 0;</math>  <math>\alpha = 1</math>  <math>\chi = 1/2</math>  <i>Невозмущенный клубок</i></p>	<p><i>Хороший р-тель</i>  <math>A_2 &gt; 0;</math>  <math>\alpha &gt; 1</math>  <math>\chi &lt; 1/2</math>  <i>Развернутый клубок</i></p>

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}} = \frac{\langle R_g^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}}$$

Для данной системы полимер – растворитель размеры клубков при Θ-температуре принимаются за базисные или *невозмущенные размеры*

**Коэффициент набухания макромолекул  $\alpha$  показывает, во сколько раз размеры макромолекулярных клубков в данном растворителе больше или меньше, чем в псевдоидеальном.**

✓ Можно показать, что при  $\Theta$ -температуре объемные эффекты в макромолекуле как бы отсутствуют, т.е. атомы макромолекулы как бы не имеют объёма. Это значит, что свободная энергия стерического взаимодействия атомов в точности компенсируется свободной энергией взаимодействия звеньев с молекулами растворителя, причем эти две величины равны по величине и противоположны по знаку. Цепи, у которой атомы не имеют объёма, называются **БЕСТЕЛЕСНЫМИ**.

*Ч. Тэнфорд, Физическая химия полимеров, М. Химия, 1965, стр. 226 – 237.*

✓ Таким образом, под невозмущенными размерами макромолекулы в  $\Theta$ -условиях следует понимать такие размеры реальной цепи, которые имеет изолированная бестелесная цепь той же длины и гибкости в отсутствии растворителя.

✓ Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе зависят только от химического строения цепи полимера: числа и длин связей, валентных углов заторможенности внутреннего вращения в цепи. Распределение звеньев относительно центра масс такой макромолекулы подчиняется статистике Гаусса, а среднеквадратичное расстояние между концами цепи пропорционально корню квадратному из молекулярной массы (степени полимеризации). Понятие сегмента Куна относится именно к невозмущенным размерам.

22

✓ Геометрические размеры макромолекул в  $\Theta$ -условиях не зависят от химической природы растворителя, а определяются только химической природой самого полимера и его молекулярной массой, т.е. являются характеристическими. Поэтому говорят о  $\Theta$ -состоянии полимерного клубка, понимая под этим невозмущенную конформацию макромолекулы.

### 3-е определение $\Theta$ -температуры:

$\Theta$ -температура – это температура, при которой цепь принимает невозмущенные размеры, т.е. размеры, которые принимает изолированная бестелесная цепь той же химической структуры и молекулярной массы в отсутствии растворителя



## Три определения $\Theta$ -температуры для данной системы полимер - растворитель

24

$$\text{I} \quad A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

$$\Theta = \frac{\Delta H_{см}}{\Delta S_{см. изб}}$$

$$\psi_1 = \frac{\Delta \bar{S}_{1 изб}}{R \phi_2^2}$$

$\Theta$ -температура - температура, при которой раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа и др.)

II

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Theta \psi_1} \frac{1}{\sqrt{P}}$$

$\Theta$ -температура - критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

III

$$\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$$

$\Theta$ -температура – это температура, при которой цепь принимает невозмущенные размеры, т.е. размеры, которые приняла бы бестелесная цепь (т.е. цепь без объёмных взаимодействий) той же химической структуры и молекулярной массы в отсутствии растворителя.