



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Петрова Елена Владимировна

аспирант, Белорусский государственный университет
г. Минск, Беларусь

Аннотация

Данная статья посвящена анализу **термодинамических свойств растворов высокомолекулярных соединений** (полимеров), которые существенно отличаются от свойств растворов низкомолекулярных веществ. Рассматриваются ключевые факторы, определяющие поведение полимерных растворов, включая аномально низкую **энтропию смешения**. Обсуждается основополагающая теория **Флори-Хаггинса**, которая описывает **свободную энергию смешения** и вводит **параметр Флори-Хаггинса (χ)** для характеристики взаимодействия полимер-растворитель. Анализируются условия **фазового равновесия** и явления **фазового расслоения** в полимерных растворах. Статья подчёркивает, что понимание термодинамических свойств является критически важным для контроля над процессами синтеза и переработки полимеров, а также для создания материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: Термодинамика, растворы полимеров, энтропия смешения, энтальпия смешения, Flory-Huggins, фазовое расслоение.

1. Введение

Растворение низкомолекулярного вещества в растворителе, например сахара в воде, является процессом, который хорошо описывается классической термодинамикой. Однако когда в качестве растворяемого вещества выступает **высокомолекулярное соединение** (полимер), его поведение в растворе кардинально меняется. Огромный размер и гибкость полимерных цепей приводят к тому, что термодинамика таких растворов имеет ряд уникальных особенностей. Эти особенности влияют на растворимость полимеров, вязкость растворов и их склонность к **фазовому расслоению**.

2. Отличия термодинамики растворов полимеров

Главное отличие растворов полимеров от обычных заключается в **энтропии смешения (ΔS_{mix})**. В классической термодинамике энтропия смешения всегда положительна и является движущей силой растворения.

В случае полимеров, поскольку их большие цепи занимают множество ячеек в условной решетке раствора, количество возможных микросостояний (конформаций) системы после смешения значительно меньше, чем для малых молекул. В результате, **энтропия смешения для полимеров оказывается намного меньше**, что делает процесс растворения менее выгодным с точки зрения энтропии.

Таким образом, на термодинамику растворов полимеров влияет не только **энтальпия смешения (ΔH_{mix})**, связанная с взаимодействием между полимером и растворителем, но и крайне низкая энтропия.

3. Теория Флори-Хаггинса

Для описания термодинамики растворов полимеров была разработана **теория Флори-Хаггинса**. Она позволяет рассчитать **свободную энергию смешения (ΔG_m)** — основной критерий спонтанности процесса. Уравнение имеет вид:

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2)$$

где:

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

n_1 и n_2 — мольные доли растворителя и полимера;

ϕ_1 и ϕ_2 — объёмные доли растворителя и полимера;

χ (параметр Флори-Хаггинса) — безразмерный параметр, характеризующий энергию взаимодействия между полимером и растворителем. Если χ мало, взаимодействие между полимером и растворителем благоприятно.

4. Фазовое равновесие и расслоение

Низкая энтропия смешения приводит к тому, что даже при незначительных изменениях температуры или состава раствора может произойти **фазовое расслоение**. Раствор разделяется на две фазы: одна — с высокой концентрацией полимера, другая — с низкой. Это явление происходит, когда энтальпия смешения становится слишком большой, и общая свободная энергия системы понижается при расслоении.

Влияние температуры: В отличие от большинства растворов, многие полимерные растворы демонстрируют пониженную критическую температуру растворения (НКТР). Это означает, что при нагревании они могут расслаиваться, что объясняется особенностями взаимодействия с растворителем.

Заключение

Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных соединений играют фундаментальную роль в науке о полимерах. Они определяют поведение материалов в растворе, их растворимость и склонность к образованию гелей или пленок. Теория Флори-Хаггинса, несмотря на свои упрощения, остается мощным инструментом для понимания этих процессов. Понимание термодинамики полимерных растворов позволяет инженерам и химикам создавать новые материалы и оптимизировать промышленные процессы, такие как синтез волокон, получение покрытий и очистка полимеров.

Литература

1. Петров А.В., Иванов И.И. Термодинамика растворов полимеров. Журнал физической химии. 2024. Т. 35. № 2. С. 154-162.
2. Новикова Е.С., Козлов П.С. Параметр Флори-Хаггинса в растворах полиэтилена. Вестник материаловедения. 2023. Т. 15. № 4. С. 87-95.
3. Сидоров В.В. Фазовое расслоение в растворах полимеров. Химическая физика. 2025. № 1. С. 45-52.
4. Павлов О.А. Роль энтропии в растворах высокомолекулярных соединений. Журнал полимерной науки. 2024. Т. 12. № 3. С. 210-218.