

Termodynamika deformácie chemických vlákien (II) Aplikácia Othovho—Tompaovho termodynamického potenciálu na uzavretý systém

L. VALKO

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Pomocou Othovho—Tompaovho termodynamického potenciálu J sa odvodili všeobecné stavové rovnice, ktoré opisujú termickú deformáciu chemických vlákien obsahujúcich určité množstvo nízkomolekulovej polárnej látky. Odvozené rovnice makroskopickej termodynamiky pre uzavretý systém (vlákno + nízkomolekulová látka) sa uvádzajú v spojitosti s Hermansovým štatistickým modelom napučanej siete polymérnych reťazcov.

V práci [1] sa odvodili všeobecné termodynamické stavové rovnice, charakterizujúce elastické vlastnosti chemických vlákien za podmienky fázovej rovnováhy vlákno—konformačné činidlo. V tejto práci sú pomocou Othovho—Tompaovho termodynamického potenciálu J odvodené termodynamické vzťahy, opisujúce termickú deformáciu chemických vlákien obsahujúcich určité množstvo nízkomolekulovej polárnej látky. Odvozené rovnice sa uvádzajú v spojitosti s Hermansovým štatistickým modelom napučanej siete polymérnych reťazcov.

J. F. M. Oth a H. Tompa [2] takisto odvodili termodynamické rovnice, charakterizujúce elastické vlastnosti vratnej deformácie napnutej a napučanej amorfnej siete polymérnych reťazcov za prítomnosti plynného alebo kvapalného roztoku konformačného činidla. Nimi odvozené rovnice pre uzavretý systém (vlákno + nízkomolekulová látka) obsahujú parciálnu deriváciu elastickej sily F podľa teploty pri konštantnom tlaku P , dĺžke vlákna L a konštantnom chemickom potenciáli konformačného činidla vo vlákne $\mu_A[(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A}]$. K možnosti experimentálneho potvrdenia odvodených rovníc možno vysloviť vážnu námietku. Potvrdenie odvodených rovníc vyžaduje experimentálne určenie teplotnej zmeny elastickej sily pri konštantnej absolútnej hodnote chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne. Možnosť realizácie tejto fyzikálnej podmienky je veľmi problematická. Princiipiálne stanovisko k uvedenej otázke sa bude formulovať v ďalšej časti práce. Už na tomto mieste možno povedať, že termodynamické rovnice, ktoré odvodili Oth a Tompa pre uzavretý systém, nemajú experimentálne fyzikálny význam alebo sa dajú experimentálne potvrdiť len za mimoriadne zložitých fyzikálnych podmienok.

Uzavretý systém

Uvažujme vlákno o objeme V , dĺžke L pri teplote T a tlaku P . Predpokladajme, že vlákno pozostáva z polymérnej látky, ktorá sa vyznačuje priestorovou sieťou vodíkových väzieb. Ak vlákno obsahuje určité množstvo nízkomolekulovej polárnej látky, dochádza k čiastočnému rozrušeniu tejto siete v dôsledku vzájomnej interakcie vodíkových mostíkov s molekulami konformačného činidla. Výsledkom sú zmenené termodynamické vlastnosti vlákna, ktoré sa zreteľne prejavujú napríklad pri termickej deformácii chemických vlákien v porovnaní s termickou deformáciou „suchých“ vlákien. Vlákno s obsahom nízkomolekulovej polárnej látky pokladáme za uzavretý systém. Každá zmena dĺžky vlákna vyvolaná pri konštantnej teplote a tlaku má za následok zmenu chemického potenciálu konformačného činidla v polymére a opačne. V dôsledku toho dochádza ku zmene rovnovážnej konformácie polymérnych reťazcov, ktorá je charakterizovaná zmenou vnútornej energie, prípadne entalpie a entropie vlákna.

Podľa prvého a druhého termodynamického princípu možno vratnú zmenu vnútornej energie systému dE vyjadriť v tvare

$$dE = TdS + dw, \quad (1)$$

kde S je entropia systému.

Keďže chemická práca molekúl konformačného činidla zapríčiňuje zmenu objemu a dĺžky vlákna, možno prácu dodanú do systému dw vyjadriť v tvare

$$dw = -PdV + FdL + \mu_A dn_A + \mu_P dn_P, \quad (2)$$

kde F = sila deformujúca vlákno,

μ_A = chemický potenciál konformačného činidla vo vlákne,

n_A = počet mólov konformačného činidla vo vlákne,

μ_P = chemický potenciál polymérnej látky,

n_P = počet mólov polymérnej látky.

Vlákno považujeme za uzavretý systém, a preto vylučujeme možnosť transportu molekúl polymérnej látky medzi vláknom a okolím. Za tohto predpokladu pri vratnej deformácii vlákna $\mu_P dn_P = 0$, pretože $dn_P = 0$.

Termodynamický stav vlákna budeme charakterizovať Othovým—Tompavým termodynamickým potenciálom J :

$$J = G - n_A \mu_A = H - TS - n_A \mu_A = E + PV - TS - n_A \mu_A, \quad (3)$$

kde G = Gibbsova voľná entalpia tuhého roztoku konformačného činidla vo vlákne,

H = entalpia.

Diferenciálnu zmenu potenciálu J s ohľadom na rovnicu (1) a (2) možno vyjadriť v tvare

$$dJ = -SdT + VdP + FdL - n_A d\mu_A \quad (4)$$

Aby sme sa vyhli ťažkostiam spojeným s realizáciou fyzikálnych podmienok pri experimentálnom potvrdení odvodených rovníc, ako je to v prípade termodynamických rovníc [2] pre uzavretý systém, budeme v ďalšej časti uvažovať len rozdiely chemických potenciálov konformačného činidla vo vlákne a v štandardnom stave:

$$\mu_A - \mu_A^0 = \Delta\mu_A,$$

kde μ_A^0 je chemický potenciál konformačného činidla v štandardnom stave.

Za štandardný stav zvolíme čisté konformačné činidlo v parnej alebo kvapalnej fáze pri teplote a tlaku systému. Za tým účelom napíšeme rovnicu pre diferenciálnu zmenu potenciálu J^0 čistého konformačného činidla:

$$dJ^0 = -S^0 dT + V^0 dP - n_A d\mu_A^0 \quad (5)$$

Jednotlivé symboly v rovnici (5) majú obdobný význam ako symboly v rovnici (4) s tým rozdielom, že sa vzťahujú na čisté konformačné činidlo. Odčítaním rovnice (5) od rovnice (4) dostaneme:

$$d(J - J^0) = -(S - S^0)dT + (V - V^0)dP + FdL - n_A d(\mu_A - \mu_A^0) \quad (6)$$

Posledný člen rovnice (6) predstavuje úbytok Othovho—Tompavoh termodynamického potenciálu $J - J^0$ za vzniku tuhého roztoku konformačného činidla vo vlákne pri stálom tlaku a teplote sústavy a pri nulovej deformácii vlákna $dL = 0$.

Z rovnice (6) vyplýva, že elastická sila, deformujúca vlákno pri konštantnom tlaku a teplote, ako aj pri relatívnom rozdiely chemických potenciálov konformačného činidla, je definovaná vzťahom

$$F = (\partial J / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A} \quad (7)$$

Elastickú silu deformujúcu vlákno môžeme vyjadriť aj iným spôsobom. Pre rozdiel potenciálov $J - J^0$ z definičného vzťahu (3) vyplýva:

$$J - J^0 = H - H^0 - T(S - S^0) - n_A(\mu_A - \mu_A^0). \quad (8)$$

Z rovnice (8) pre F vyplýva rovnica

$$F = (\partial J / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A} = (\partial H / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A} - T(\partial S / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A} - \Delta\mu_A (\partial n_A / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A}, \quad (9)$$

pričom:

$$(\partial X / \partial L)_{T, P, \Delta\mu_A} = 0,$$

kde $X = J^0, H^0, S^0$, pretože X je funkciou len teploty a tlaku [$X = X(T, P)$].

Na základe komutatívnej vlastnosti operátorov parciálnych derivácií z rovnice (6) vyplýva:

$$(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} = -(\partial n_A/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A}. \quad (10)$$

Ak zväčšíme chemický potenciál konformačného činidla vo vlákne, musíme na vlákno pôsobiť väčšou vonkajšou silou proti vnútornej sile skracujúcej vlákno, aby dĺžka vlákna zostala nezmenená. To znamená, že musí byť $(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} > 0$, pričom skrátenie vlákna o dĺžku $dL_{T,P,F,\Delta \mu_A} < 0$ vyžaduje zväčšenie počtu mólov konformačného činidla vo vlákne $\partial n_A > 0$, čo je v súhlase s rovnicou (10). Po dosadení výrazu (10) do (9) dostaneme:

$$F - \Delta \mu_A (\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} = (\partial H/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A} - T(\partial S/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A}. \quad (11)$$

Jednotlivé členy pravej strany rovnice označíme:

$$F_H = (\partial H/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A}; \quad F_S = -T(\partial S/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A}, \quad (12)$$

kde F_H je entalpická a F_S entropická zložka elastickej sily F , definované za konštantnej teploty, tlaku a pri stálom relatívnom rozdiel chemických potenciálov konformačného činidla. Na základe komutatívnej vlastnosti parciálnych derivácií z rovnice (6) vyplýva:

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta \mu_A} = -(\partial S/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A} \quad (13)$$

S prihliadnutím na rovnicu (13) môžeme rovnicu (11) napísať v tvare

$$F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta \mu_A} = (\partial H/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A} + \Delta \mu_A (\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}. \quad (14)$$

Pri experimentálnom potvrdení rovnice (14) treba určiť závislosť elastickej sily od teploty pri konštantnom tlaku a dĺžke vlákna, ako aj pri takej podmienke, aby rozdiel chemických potenciálov konformačného činidla vo vlákne a v štandardnom stave bol konštantný pri rozličných teplotách. Táto fyzikálna podmienka sa principiálne dá realizovať. Možno však predvídať, že jej splnenie z experimentálneho hľadiska bude veľmi náročné. Rovnice, ktoré Oth a Tompa odvodili pre uzavretý systém, obsahujú parciálnu deriváciu elastickej sily podľa teploty pri konštantnom tlaku, dĺžke vlákna a konštantnej absolútnej hodnote chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne $(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A}$. To znamená, že závislosť elastickej sily od teploty pri $T, P = \text{const}$ treba určiť pri takej podmienke, aby absolútna hodnota chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne bola rovnaká pri rozličných teplotách. Podľa J. Pouchlého [3] podmienku konštantného chemického potenciálu pri rozličných teplotách nie je možné realizovať, pretože absolútne hodnoty chemických potenciálov (netýka sa to ich izotermických zmien alebo rozdielov) pri rozličných teplotách nemožno principiálne navzájom porovnávať. V rovnici (14) vystupuje ešte parciálna derivácia elastickej sily podľa chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne pri konštantnej teplote a tlaku. Uvedenú závislosť nevieme bezprostredne určiť.

V ďalšej časti ukážeme, akým spôsobom je možné určiť chemomechanický parameter $(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}$.

Vyjadrenie $(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}$

Ak dĺžku vlákna pri stálej teplote a tlaku nemeníme, ale pri uvedených podmienkach meníme chemický potenciál konformačného činidla vo vlákne, chemomechanické efekty sa prejavajú prostredníctvom výrazu $(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}$. Ukážeme, ako ho možno určiť pomocou výrazov prístupných experimentálnemu meraniu. Vyjdeme z nasledujúcej termodynamickej identity:

$$(\partial n_A/\partial L)_{\Delta \mu_A} (\partial L/\partial \Delta \mu_A)_{n_A} (\partial \Delta \mu_A/\partial n_A)_L = -1 \quad (15)$$

Pomocou uvedenej identity môžeme rovnicu (10) napísať v tvare

$$(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} = -(\partial n_A/\partial L)_{T,P,\Delta \mu_A} = (\partial \Delta \mu_A/\partial L)_{T,P,n_A} (\partial \Delta \mu_A/\partial n_A)_{T,P,L}^{-1}. \quad (16)$$

Z uvedeného výrazu vyplýva, že chemomechanický parameter $(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}$ vieme len vtedy určiť, ak poznáme analytické vyjadrenie chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne ako funkciu počtu mólov činidla a dĺžky vlákna. Vyjdeme z predpokladu, že Hermansov štatistický model napučanej a napnutej amorfnej priestorovej siete polymérnych reťazcov najlepšie vystihuje termodynamické vlastnosti chemických vlákien. Podľa J. J. Hermansa [4] rozdiel chemických potenciálov konformačného činidla v orientovanej vzorke polymérnej látky a v štandardnom stave možno vyjadriť v tvare

$$\mu_A - \mu_A^0 = RT[\ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi \varphi_p^2 + L_0(L p_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}], \quad (17)$$

kde R = plynová konštanta,

φ_p = objemový zlomok polymérnej látky $\varphi_p = l/q$,

q = stupeň napučania vlákna o dĺžke L ,

χ = Floryho—Hugginsov parameter vzájomnej interakcie vlákno—konformačné činidlo,

q_0 = stupeň napučania vlákna v izotropnom „referenčnom“ stave o objeme V_0 a dĺžke L_0 ,

p_e = efektívna dĺžka reťazca v napnutom stave.

Prv než vykonáme naznačené parciálne derivácie vo výraze (16), urobíme transformáciu operátora $(\partial/\partial n_A)_{T,P,L}$ s ohľadom na novú nezávisle premennú q . Podľa [5]:

$$\partial/\partial n_A = (\bar{V}_A q_0/V_0) \partial/\partial q, \quad (18)$$

kde \bar{V}_A je parciálny mólový objem konformačného činidla vo vlákne. Ak prihlíadneme na uvedenú transformáciu príslušných parciálnych operátorov a vykonáme naznačené parciálne derivácie vo výraze (16), dostaneme rovnicu pre chemomechanický parameter:

$$(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} = -\sigma_0 \beta, \quad (19)$$

kde $\sigma_0 = V_0/L_0$ je prierez vlákna vo zvolenom referenčnom stave a parameter β je definovaný podľa vzťahu

$$1/\beta = \bar{V}_A(L/L_0)^2 (q_0/q)^2 [1 - p_e(1 - 2\chi)\varphi_p + p_e(\varphi_p^2 + \varphi_p^3 + \dots)]. \quad (20)$$

Parameter β možno určiť pomocou elastickej osmometrickej metódy [5].

Vyjadrenie $(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$

Už sme uviedli, že experimentálne určenie závislosti elastickeho napätia od teploty pri konštantnom tlaku, dĺžke vlákna a konštantnom relatívnom rozdiel chemických potenciálov bude spojené so značnými ťažkosťami. Z tohto dôvodu výraz $(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$ vyjadríme pomocou parciálnych derivácií prístupných priamemu experimentálnemu meraniu.

Elastická sila vlákna spĺňa funkčnú závislosť:

$$F = F[T, P, L, n_A(T, P, L, \Delta\mu_A)]. \quad (21)$$

S ohľadom na uvedenú závislosť môžeme písať:

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} = (\partial F/\partial T)_{P,L,n_A} + \bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}, \quad (22)$$

kde \bar{F}_A je parciálna mólová elastická sila, definovaná:

$$\bar{F}_A = (\partial F/\partial n_A)_{T,P,L}. \quad (23)$$

Podľa S. M. Katza [6] pre rozdiel parciálnej derivácie elastickej sily vlákna podľa teploty pre uzavretý ($n_A = \text{const}$) a otvorený systém ($\mu_A^s = \mu_A^{s,1}$, kde μ_A^s je chemický potenciál konformačného činidla v tuhom roztoku činidla vo vlákne a $\mu_A^{s,1}$ je chemický potenciál konformačného činidla v plynnom alebo kvapalnom roztoku) platí vzťah

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - (\partial F/\partial T)_{P,L,n_A} = \bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \quad (24)$$

Ak v rovnici (22) $(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A}$ nahradíme výrazom vyplývajúcim z (24), dostávame:

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = (\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} - \bar{F}_A[(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} - (\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}]. \quad (25)$$

V poslednej rovnici nie je priamemu experimentálnemu meraniu prístupný výraz $(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$. Tento nepriamo určíme. Platí termodynamická identita:

$$(\partial n_A/\partial T)_{\Delta\mu_A}(\partial T/\partial \Delta\mu_A)_{n_A}(\partial \Delta\mu_A/\partial n_A)_T = -1 \quad (26')$$

alebo

$$(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} = -(\partial \Delta\mu_A/\partial T)_{P,L,n_A}(\partial \Delta\mu_A/\partial n_A)_T^{-1}. \quad (26)$$

Ak do rovnice (25) dosadíme za výraz $(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$ jeho vyjadrenie v tvare (26), dostaneme:

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} - (\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} = \bar{F}_A[(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} - \Delta\bar{S}_A(\partial\Delta\mu_A/\partial n_A)_{T,P,L}^{-1}], \quad (27)$$

kde $\Delta\bar{S}_A$ je zmiešavacia entropia:

$$(\partial\Delta\mu_A/\partial T)_{P,L,n_A} = -(\bar{S}_A - \bar{S}_A^0) = -\Delta\bar{S}_A, \quad (28)$$

pričom \bar{S}_A je parciálna mólová entropia konformačného činidla vo vlákne a \bar{S}_A^0 v štandardnom stave. Takto sme odvodili všeobecnú rovnicu pre rozdiel parciálnej derivácie elastickej sily podľa teploty pre rovnovážny systém ($\mu_A^s = \mu_A^{g,1}$) a pre uzavretý systém ($\mu_A = \text{const}$). V termodynamike roztokov makromolekúl chemický potenciál sa vyjadruje ako funkcia objemového zlomku polymérnej látky alebo objemového zlomku nízkomolekulovej látky. Z uvedeného dôvodu výraz $(\partial\Delta\mu_A/\partial n_A)_{T,P,L}$ pretransformujeme s ohľadom na objemový zlomok polyméru φ_p . Platí:

$$(\partial\Delta\mu_A/\partial n_A)_{T,P,L} = (\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)_{T,P,L}(\partial\varphi_p/\partial n_A)_{T,P,L}. \quad (29)$$

Pre vlákno možno objemový zlomok vyjadriť v tvare

$$\varphi_p = L_0q_0/(L_0q_0 + n_A\bar{V}_A), \quad (30)$$

kde L_0 a q_0 je dĺžka a prierez vlákna pre $n_A = 0$; \bar{V}_A je parciálny mólový objem konformačného činidla vo vlákne. Z rovnice (30) vyplýva:

$$(\partial\varphi_p/\partial n_A)_{T,P,L} = -\varphi_p^2(\bar{V}_A/V_0), \quad (31)$$

kde $V_0 = L_0q_0$. Rovnicu (29) s ohľadom na (31) možno teda napísať v tvare

$$(\partial\Delta\mu_A/\partial n_A)_{T,P,L} = -\varphi_p^2(\bar{V}_A/V_0)(\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)_{T,P,L}. \quad (32)$$

Ak rovnicu (32) dosadíme do rovnice (27), dostaneme:

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} - (\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} = \bar{F}_A[V_0(\varphi_p^2\bar{V}_A)^{-1}\Delta\bar{S}_A(\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)_{T,P,L}^{-1} + (\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i}]. \quad (33)$$

Podľa (33) výraz $(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$ možno jednoznačne určiť vtedy, ak poznáme analytický tvar závislosti chemického potenciálu konformačného činidla ako funkciu objemového zlomku polymérnej látky.

Deformácia vlákien pri podmienke $n_A = \text{const}$

Je účelné odvodiť rovnice, ktoré charakterizujú deformáciu vlákien pri konštantnom množstve absorbovaného konformačného činidla. Rozdiel entalpií vlákna H a čistého konformačného činidla H^0 a rozdiel entropií $S - S^0$ spĺňa funkčnú závislosť:

$$X = X[T,P,L,n_A(T,P,L,\Delta\mu_A)], \quad (34)$$

kde $X = H - H^0, S - S^0$.

Z uvedenej funkčnej závislosti vyplýva vzťah

$$(\partial H/\partial L)_{L,P,\Delta\mu_A} = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A} + \Delta\bar{H}_A(\partial n_A/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A} \quad (35)$$

a

$$(\partial S/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A} = (\partial S/\partial L)_{T,P,n_A} + \Delta\bar{S}_A(\partial n_A/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A}, \quad (36)$$

kde $\Delta\bar{H}_A$ je zmiešavacia entalpia:

$$\Delta\bar{H}_A = (\partial H/\partial n_A)_{T,P,L} - (\partial H^0/\partial n_A)_{T,P} = \bar{H}_A - \bar{H}_A^0 \quad (37)$$

a $\Delta\bar{S}_A$ je zmiešavacia entropia:

$$\Delta\bar{S}_A = (\partial S/\partial n_A)_{T,P,L} - (\partial S^0/\partial n_A)_{T,P} = \bar{S}_A - \bar{S}_A^0 \quad (38)$$

Uvedené vzťahy umožňujú transformovať predtým odvodené rovnice, spĺňajúce podmienku $\Delta\mu_A = \text{const}$, na rovnice opisujúce termickú deformáciu vlákien za podmienky $n_A = \text{const}$. Rovnicu (11) s ohľadom na rovnicu (35) a (36) môžeme písať v tvare

$$F - \Delta\mu_A(\partial F/\partial\mu_A)_{T,P,L} = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A} - T(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A} + \Delta\mu_A (\partial n_A/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A}. \quad (39)$$

Rovnica (39) s prihliadnutím na rovnicu (10) sa zjednodušuje na tvar

$$F = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A} - T(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A} = \bar{G}, \quad (40)$$

kde \bar{G} je parciálna dĺžková voľná entalpia tuhého roztoku konformačného činidla vo vlákne. Rovnice (7) a (40) definujú elasticnú silu F za rozličných fyzikálnych podmienok, pričom poukazujú na vzájomnú súvislosť medzi Othovým—Tompacovým termodynamickým potenciálom J a Gibbsovou voľnou entalpiou. Rovnicu (40) vyjadríme v tvare

$$F = F'_H + F'_S, \quad (41)$$

kde

$$F'_H = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A}; \quad F'_S = -T(\partial S/\partial L)_{T,P}, \quad (41')$$

Takto definovaná entalpická zložka F'_H a entropická zložka F'_S elastickej sily F sa najčastejšie dávajú do súvisu s termickou deformáciou chemických vlákien. Entalpická zložka sily zahrnuje príspevok entalpie vlákna vznikajúci ako dôsledok deformácie. Entropická zložka sily F'_S je spojená so stupňom usporiadania reťazcov polyméru. Entropický parameter nevieme priamo určiť. Vieme ho však stanoviť meraním elastickej sily v závislosti od teploty pri vhodne zvolených podmienkach. Podľa [7] $(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A}$ sa rovná:

$$(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A} = -(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A} \quad (42)$$

Pre F'_H z rovnice (40) s ohľadom na rovnicu (42) vyplýva vzťah

$$F'_H = F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A} \quad (43)$$

Experimentálne určenie teplotnej zmeny elastickej sily pri konštantnom množstve konformačného činidla vo vlákne bude veľmi zložitú. Z uvedeného dôvodu $(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A}$ nahradíme vzťahom vyplývajúcim z Katzovej rovnice (24):

$$F'_H = F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} \quad (44)$$

alebo

$$F'_H = [\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} \quad (45)$$

Z diagramu grafickej závislosti

$$[\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} = f[\bar{F}_A T (\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}}],$$

ktorého obraz je priamkou vtedy, ak $(\partial H/\partial L)_{T,P,n_A}$ nezávisí od L , možno z úseku priamky určiť entalpickú zložku sily F'_H . Rovnicu (10) s ohľadom na rovnicu (35) a (36) možno uviesť do tvaru

$$(\partial H/\partial L)_{T,P,n_A} - (\partial H/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A} = \Delta\bar{H}_A(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} \quad (46')$$

a

$$(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A} - (\partial S/\partial L)_{T,P,\Delta\mu_A} = \Delta\bar{S}_A(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}. \quad (47')$$

Posledné rovnice možno napísať v tvare

$$F'_H - F_H = \Delta\bar{H}_A(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L} \quad (46)$$

a

$$F_S - F'_S = T\Delta\bar{S}_A(\partial F/\partial \mu_A)_{T,P,L}. \quad (47)$$

Ak v rovnici (42) výraz $(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A}$ nahradíme z rovnice (24), pre entropickú zložku sily F'_S dostaneme rovnicu

$$F'_S = T(\partial F/\partial T)_{P,L,n_A} = T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} - \bar{F}_A T(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} \quad (48)$$

Z rovnice (48) môžeme určiť entropickú zložku sily F'_S na základe veličín prístupných experimentálnemu meraniu.

Ak do rovnice (46) za výraz F'_H dosadíme jeho vyjadrenie v tvare (45), pre F_H dostaneme rovnicu

$$F_H = [\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + \Delta\bar{H}_A\sigma_0\beta, \quad (49)$$

pričom sme vzali do úvahy aj rovnicu (19). Ak do rovnice (47) za F'_S dosadíme jeho vyjadrenie v tvare (48) a vezmeme do úvahy aj výraz (19), pre F_S dostaneme:

$$F_S = T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} - T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} - T\Delta\bar{S}_A\sigma_0\beta \quad (50)$$

Podľa rovnice (49) a (50) vieme určiť entalpickú zložku F_H a entropickú zložku F_S sily F vtedy, ak poznáme zmiešavaciu entalpiu $\Delta\bar{H}_A$ a zmiešavaciu

entropiu $\Delta\bar{S}_A$. Pre rozdiel chemických potenciálov konformačného činidla vo vlákne a v štandardnom stave platí:

$$\mu_A - \mu_A^0 = \Delta\bar{H}_A - T\Delta\bar{S}_A \quad (51)$$

Ak porovnáme rovnicu (51) s vyjadrením $\mu_A - \mu_A^0$ v tvare (17), dostaneme pre $\Delta\bar{H}_A$:

$$\Delta\bar{H}_A = \mathbf{R}T\chi\varphi_p^2 \quad (52)$$

a pre $\Delta\bar{S}_A$:

$$\Delta\bar{S}_A = -\mathbf{R}[\ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + L_0(Lpeq_0)^{-1} - (peq)^{-1}] \quad (53)$$

Ak do rovnice (49) za $\Delta\bar{H}_A$ dosadíme jeho vyjadrenie v tvare (52), dostaneme pre F_H analytický tvar:

$$F_H = [\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + \mathbf{R}T\chi\varphi_p^2\sigma_0\beta. \quad (54)$$

Po dosadení $\Delta\bar{S}_A$ vyjadrené v tvare (53) do (50) dostaneme analytický tvar pre F_S :

$$F_S = T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} - T\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + \mathbf{R}T\sigma_0\beta[\ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + L_0(Lpeq_0)^{-1} - (peq)^{-1}]. \quad (55)$$

Na určenie F_H a F_S musíme poznať Floryho—Hugginsov interakčný parameter χ a parametre Hermansovho štatistického modelu napučanej siete polymérnych reťazcov, ktorých spôsob určenia je naznačený v práci [1].

Dôsledky vyplývajúce z rovnice (25)

Ak do rovnice (14) za $(\partial F/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A}$ dosadíme jeho vyjadrenie vyplývajúce z rovnice (25), pre F_H dostaneme výraz

$$F_H = [\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} - \bar{F}_A T [(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} - (\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}}] + \sigma_0\beta\Delta\mu_A, \quad (56)$$

alebo ak prihliadneme na rovnicu (33):

$$F_H = [\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}} + \bar{F}_A T [V_0(\varphi_p^2\bar{V}_A)^{-1}\Delta\bar{S}_A(\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)^{-1}T_{P,L} + (\partial n_A/\partial T)_{P,L,\mu_A^*=\mu_A^{*1}}] + \sigma_0\beta\Delta\mu_A \quad (57)$$

kde za $\Delta\bar{S}_A$ dosadíme výraz (53); $(\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)_{T,P,L}$ sa s ohľadom na rovnicu (17) rovná:

$$(\partial\Delta\mu_A/\partial\varphi_p)_{T,P,L} = \mathbf{R}T[1 - p_e^{-1} - (1 - \varphi_p)^{-1} + 2\chi\varphi_p] \quad (58)$$

Rovnica (57) je pomerne zložitým výrazom pre určovanie F_H . Porovnaním (56) a (49) dostaneme:

$$\bar{F}_A(\partial n_A/\partial T)_{P,L,\Delta\mu_A} = -\sigma_0\beta\Delta\bar{S}_A \quad (59)$$

Po dosadení rovnice (59) do rovnice (56) pre F_H dostaneme výraz (49). Z porovnania rovnice (59) a (26) vyplýva:

$$\bar{F}_A = -\sigma_0 \beta (\partial \Delta \mu_A / \partial n_A)_{T,P,L} \quad (60')$$

alebo s ohľadom na (32) a (58):

$$\bar{F}_A = \sigma_0 \beta \varphi_p^2 (\bar{V}_A / V_0) RT [1 - p_e^{-1} - (1 - \varphi_p)^{-1} + 2\chi \varphi_p]. \quad (60)$$

Rovnica (60) umožňuje určiť parciálnu mólovú elastickú silu na základe parametrov Hermansovho štatistického modelu napučanej siete polymérnych refazcov.

Ďakujem doc. inž. J. Pouchlému, C. Sc., z Ústavu makromolekulovej chémie ČSAV za pripomienky k tejto práci.

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (II) ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ—ТОМПА

Л. Валко

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

При помощи термодинамического потенциала J От—Томпа выведены общие уравнения состояния, описывающие термодинамическую деформацию химических волокон содержащих определенное количество низкомолекулярного полярного вещества. И. Ф. М. Оттом и Х. Томпом выведенные уравнения для изолированной системы можно подтвердить только при сложных физических условиях. В приведенной работе выведенные уравнения определены при физических условиях, экспериментально легко осуществимых. Выведенные уравнения для определения энтальпийного $F_H = (\partial H / \partial L)_{T,P,\Delta \mu_A, (n_A)}$ и энтропийного $F_S = -T(\partial S / \partial L)_{T,P,\Delta \mu_A, (n_A)}$ компонентов волокно напрягающей силы, определены при различных физических условиях. Приведенные уравнения выведены также в связи с статистической моделью набухшей сетки полимерных цепей по Хермансу.

Preložil M. Fedoroňko

THERMODYNAMIK DER DEFORMATION VON CHEMIEFASERN (II) APPLIKATION DES OTH—TOMPASCHEN THERMODYNAMISCHEN POTENTIALS AUF EIN ABGESCHLOSSENES SYSTEM

L. Valko

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es werden mittels des Oth—Tompaschen thermodynamischen Potentials J allgemeine Zustandsgleichungen abgeleitet, die die thermische Deformation von Chemiefasern mit einem bestimmten Gehalt niedermolekularer Stoffe beschreiben. Die von J. F. M. Oth

und H. Tompa für ein abgeschlossenes System abgeleiteten Gleichungen lassen sich nur unter komplizierten physikalischen Bedingungen experimentell bestätigen. Die in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Gleichungen sind für leicht realisierbare physikalische Bedingungen definiert. Die Gleichungen für die Bestimmung des enthalpischen $F_H = (\partial H / \partial L)_{T, P, \Delta \mu_A, (n_A)}$ und entropischen Anteils $F_S = -T(\partial S / \partial L)_{T, P, \Delta \mu_A, (n_A)}$ der auf die Faser ausgeübten Spannkraft sind für verschiedene physikalische Bedingungen definiert. Diese Gleichungen sind auch im Zusammenhang mit dem Hermansschem statistischem Modell für ein gequollenes Netz von polymeren Ketten angeführt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Valko L., *Chem. zvesti* **18**, 641 (1964).
2. Oth J. F. M., Tompa H., *J. chim. phys.* **57**, 726 (1960).
3. Pouchlý J., Súkromné oznámenie.
4. Hermans J. J., *J. Polymer Sci.* **59**, 191 (1962).
5. Yamada S., Prins W., Hermans J. J., *J. Polymer Sci.* **1**, 2335 (1963).
6. Katz S. M., *Textile Res. J.* **20**, 16 (1950).
7. Passaglia E., Koppehele H. P., *J. Appl. Polymer Sci.* **1**, 28 (1959).

Do redakcie došlo 23. 1. 1964
V revidovanej podobe 7. 8. 1964

Adresa autora:

Inž. Ladislav Valko, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.