

## Termodynamika deformácie chemických vlákien (I) Aplikácia Othovho—Tombaovho termodynamického potenciálu na otvorený systém

L. VALKO

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Pomocou Othovho—Tombaovho termodynamického potenciálu  $J$  sú odvodené všeobecné stavové rovnice, charakterizujúce termickú a chemickú deformáciu chemických vlákien vo fázovej rovnováhe s parnou alebo kvapalnou fázou konformačného činidla. Osobitne sa hodnotí deformácia vlákien v styku s čistým kvapalným konformačným činidlom a kvapalným roztokom polymérnej látky v konformačnom činidle.

Prevažná časť prác o deformácii chemických vlákien sa zaoberá termickou deformáciou, pri ktorej vlákno nie je vo fázovej rovnováhe s nízkomolekulovou polárnou látkou [1—5]. Je známe, že závislosť napínajúcej sily od teploty pri konštantnej dĺžke vlákna a pri ďalších vhodne zvolených parametroch poskytuje informácie o zmenách entropie a vnútornej energie, prípadne entalpie vlákna. Experimentálne určenie príslušných termodynamických veličín umožňuje osvetliť molekulový mechanizmus termoelastických vlastností vlákien. Pri termoelastických meraniach deformácia vlákna je vyvolaná tepelnými účinkami. Deformáciu vlákien možno vyvolať aj chemickou cestou [6—8]. Termodynamické štúdium chemoelastickej deformácie vlákien takisto osvetľuje molekulový mechanizmus ich pružnosti. Ak polyamidové alebo polyvinylalkoholové vlákno je v prostredí parnej alebo kvapalnej fázy nízkomolekulovej polárnej látky, molekuly ktorej v interakcii s vodíkovými väzbami priestorovej siete polyméru špecifickým spôsobom pozmeňujú priestorovú konformáciu polymérnych reťazcov, dochádza k makroskopickému skracovaniu alebo predĺžovaniu vlákna. Nízkomolekulovú látku uvedených vlastností budeme nazývať konformačným činidlom. To, či dôjde ku skráteniu alebo predĺženiu vlákna, závisí od jeho predchádzajúceho mechanického predĺžovania [9]. Od histórie vlákna závisí, či môžeme merať retraktívnu silu pri konštantnej dĺžke vlákna alebo či zisťujeme zmenu dĺžky vlákna pri konštantnom vonkajšom zatažení. Chemickú deformáciu vlákien možno študovať pri konštantnej teplote v závislosti od chemického potenciálu konformačného činidla v polymére. Z termodynamického rozboru deformácie vlákien vyplýva, že úplný obraz o elastických vlastnostiach vlákien dostaneme len vtedy, keď výsledky merania chemickej deformácie dáme do súvislosti s výsledkami merania termickej deformácie vlákien za podmienok fázovej rovnováhy vlákno—konnaformačné činidlo. Toto platí nezávisle od toho, či máme na mysli otvorený alebo uzavretý systém.

Ak chemické vlákno je v termodynamickej rovnováhe s kvapalnou alebo parnou fázou konformačného činidla pri konštantnej teplote a tlaku, retraktívna sila vlákna pri konštantnej dĺžke alebo dĺžka vlákna pri konštantnej sile je funkciou chemického potenciálu konformačného činidla, resp. jeho koncentrácie v roztoku. Ak študujeme dvojfázový systém vlákno—konformačné činidlo, dostaneme informácie o zmenách entalpie a entropie celého dvojfázového systému. Tieto zmeny závisia od množstva konformačného činidla, ktoré prešlo z parnej alebo kvapalnej fázy do vlákna, ako aj od veľkosti mechanických efektov, prejavujúcich sa v deformácii vlákna. Štúdium elastických vlastností vlákien za týchto podmienok sa stáva do určitej miery komplikovanejším, než je to v prípade uzavretého systému s konštantným množstvom absorbovaného konformačného činidla vo vlákne, o čom budeme hovoriť v ďalšej práci.

Obsahom tejto práce je odvodenie základných termodynamických rovníc, opisujúcich deformáciu chemických vlákien za podmienok fázovej rovnováhy vlákno—konformačné činidlo. Pre tento účel použijeme nový termodynamický potenciál  $J$ , ktorý zaviedli J. F. M. Oth a H. Tompa [11]. Je definovaný nasledujúcim spôsobom:

$$J = G - n_A^s \mu_A^s,$$

kde  $G$  = Gibbsova voľná entalpia systému,

$n_A^s$  = počet mólov,

$\mu_A^s$  = chemický potenciál zložky  $A$  v tuhej fáze (s).

Na rozdiel od práce J. F. M. Otha [10] v tejto práci odvodené všeobecné termodynamické rovnice deformácie chemických vlákien sú dané do súvislosti s Hermansovým štatistickým modelom napučanej siete polymérnych reťazcov za podmienok fázovej rovnováhy s kvapalnou fázou konformačného činidla.

#### *Otvorený systém*

Uvažujme vlákno o objeme  $V$ , dĺžke  $L$ , pri teplote  $T$  a tlaku  $P$  alebo vo všeobecnosti polymérnu látku charakteristického geometrického tvaru, v ktorom jeden lineárny rozmer prevláda nad ostatnými, takže príslušná vzorka sa v jednotlivých smeroch vyznačuje silne anizotropnými vlastnosťami. Predpokladajme, že polymérna látka sa vyznačuje priestorovou sieťou vodíkových väzieb, ktorá sa rozrušuje vzájomnou interakciou s molekulami nízkomolekulovej polárnej látky, v dôsledku čoho dochádza k jej makroskopickému skracovaniu alebo predlžovaniu. Rovnovážne predĺženie alebo skrátenie vlákna závisí od druhu konformačného činidla, jeho koncentrácie a teploty ako parametra. Budeme študovať deformáciu vlákna za podmienok fázovej rovnováhy vlákno—konformačné činidlo. Vlákno pokladáme za otvorený systém s ohľadom na parnú alebo kvapalnú fázou konformačného činidla. Každá zmena che-

mického potenciálu konformačného činidla v parnej alebo kvapalnej fáze má za následok aj zmenu chemického potenciálu konformačného činidla vo vlákne. Makroskopickým prejavom toho je zmena dĺžky vlákna pri konštantnom vonkajšom zaťažení alebo zmena napínajúcej sily pri konštantnej dĺžke vlákna.

Celkový Othov—Tombaov termodynamický potenciál  $J_c$ , ktorý zahrnuje obidve fázy systému, možno vyjadriť v tvare

$$J_c = H^s + H^{g,1} - T(S^s + S^{g,1}) - n_A^s \mu_A^s - n_A^{g,1} \mu_A^{g,1}, \quad (1)$$

kde  $H^s$  = entalpia tuhého roztoku (s) konformačného činidla vo vlákne,  
 $S^s$  = entropia tuhého roztoku konformačného činidla vo vlákne,  
 $\mu_A^s$  = chemický potenciál konformačného činidla vo vlákne;  $n_A^s$  je počet mólov,  
 $H^{g,1}$  = entalpia konformačného činidla v parnej (g) alebo v kvapalnej fáze (l);  $S^{g,1}$  je jeho entropia,  
 $\mu_A^{g,1}$  = chemický potenciál konformačného činidla v príslušnej fáze;  $n_A^{g,1}$  je počet mólov.

Podľa prvého a druhého termodynamického princípu vratnú zmenu vnútornej energie celého systému pozostávajúceho z vlákna o vnútornej energii  $E^s$  a konformačného činidla, ktorého vnútorná energia je  $E^{g,1}$ , možno vyjadriť v tvare

$$d(E^s + E^{g,1}) = Td(S^s + S^{g,1}) - Pd(V^s + V^{g,1}) + FdL + \mu_A^s dn_A^s + \mu_A^{g,1} dn_A^{g,1}, \quad (2)$$

kde  $V^s$  = objem vlákna,  
 $V^{g,1}$  = objem konformačného činidla,  
 $F$  = sila napínajúca vlákno,

pričom predpokladáme, že nedochádza ku zmene počtu mólov polyméru a teda  $dn_p = 0$ .

Termodynamický stav celého dvojfázového systému vlákno—konformačné činidlo budeme charakterizovať Othovým—Tombaovým termodynamickým potenciálom  $J_c$ . Diferenciálnu zmenu potenciálu  $J_c$  s ohľadom na rovnicu (1) a (2) môžeme vyjadriť v tvare

$$dJ_c = -(S^s + S^{g,1})dT + (V^s + V^{g,1})dP + FdL - n_A^s d\mu_A^s - n_A^{g,1} d\mu_A^{g,1}. \quad (3)$$

V poslednom vyjadrení neuvažujeme difúziu molekúl polymérnej látky z vlákna do konformačného činidla a s ňou spojenú chemickú prácu. Pri fázovej rovnováhe platí:

$$\mu_A^s = \mu_A^{g,1}, \quad (4)$$

kde  $\mu_A^s$  je chemický potenciál konformačného činidla v tuhej fáze a teda vo vlákne,  $\mu_A^{g,1}$  je v kvapalnej alebo parnej fáze. Pre rovnovážnu napäťovú silu vlákna pri konštantnej teplote a tlaku môžeme písať rovnicu

$$F = (\partial J_c / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = [\partial(H^s + H^{g,1}) / \partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - T[\partial(S^s + S^{g,1}) / \partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - \mu_A^s(\partial n_A^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - \mu_A^{g,1}(\partial n_A^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \quad (5)$$

Za predpokladu, že medzi konformačným činidlom a polymérom nedochádza k chemickej reakcii, v každom okamihu je splnená podmienka zachovania počtu častíc:

$$n_A^s + n_A^{g,1} = \text{const} \quad (6)$$

alebo

$$(\partial n_A^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = -(\partial n_A^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \quad (7)$$

S ohľadom na podmienku (4) a (7) dostaneme rovnicu pre rovnovážnu silu:

$$F = [\partial(H^s + H^{g,1}) / \partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - T[\partial(S^s + S^{g,1}) / \partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \quad (8)$$

Posledná rovnica platí len pri dostatočnom nadbytku vonkajšej fázy konformačného činidla. Toto budeme v ďalšom predpokladať.

#### Deformácia vlákna pri $T, P, n_A^s = \text{const}$

Je účelné predtým odvodené rovnice transformovať na rovnice charakterizujúce elastické vlastnosti vlákien pri konštantnom zložení ( $T, P, n_A^s = \text{const}$ ). Entalpiu a entropiu vlákna vo všeobecnom prípade môžeme vyjadriť podľa funkčnej závislosti:

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

kde  $X = H, S$ . Z uvedenej funkčnej závislosti vyplývajú pre systém vlákno—konformačné činidlo nasledujúce transformačné rovnice:

$$(\partial H^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = (\partial H^s / \partial L)_{T,P,n_A^s} + \bar{H}_A^s(\partial n_A^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}, \quad (9)$$

$$(\partial H^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = \bar{H}_A^{g,1}(\partial n_A^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}, \quad (10)$$

$$(\partial S^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = (\partial S^s / \partial L)_{T,P,n_A^s} + \bar{S}_A^s(\partial n_A^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}, \quad (11)$$

$$(\partial S^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = \bar{S}_A^{g,1}(\partial n_A^{g,1} / \partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \quad (12)$$

Je zrejmé, že

$$(\partial H^{g,1} / \partial L)_{T,P,n_A^{s,1}} = 0, \quad (\partial S^{g,1} / \partial L)_{T,P,n_A^{s,1}} = 0 \quad (13)$$

s ohľadom na to, že pri  $T, P = \text{const}$  a konštantnom zložení  $n_A^{g,1} = \text{const}$  predlžovanie vlákna nemôže zmeniť entalpiu a entropiu parnej alebo kvapalnej fázy konformačného činidla.  $\bar{H}_A^s$  je parciálna molárna entalpia konformačného činidla vo vlákne a  $\bar{H}_A^{g,1}$  je parciálna molárna entalpia konformačného činidla v parnej alebo kvapalnej fáze:

$$\bar{H}_A^s = (\partial H^s / \partial n_A^s)_{T,P,L}, \quad \bar{H}_A^{g,1} = (\partial H^{g,1} / \partial n_A^{g,1})_{T,P,L}, \quad (14)$$

pričom  $\bar{S}_A^s$  = parciálna molárna entropia konformačného činidla vo vlákne,

$\bar{S}_A^{g,1}$  = parciálna molárna entropia konformačného činidla v parnej alebo kvapalnej fáze:

$$\bar{S}_A^s = (\partial S^s / \partial n_A^s)_{T,P,L}, \quad \bar{S}_A^{g,1} = (\partial S^{g,1} / \partial n_A^{g,1})_{T,P,L}. \quad (15)$$

O parciálnej molárnej entalpii a entropii a nie o molárnej entalpii a entropii konformačného činidla hovoríme z toho dôvodu, že nemáme na mysli čisté činidlo, ale činidlo, ktoré obsahuje ďalšiu zložku. Touto zložkou meníme aktivitu činidla. V tomto zmysle  $H_A^{g,1}$  je entalpia a  $S_A^{g,1}$  entropia plynného alebo kvapalného roztoku konformačného činidla. Je zrejmé, že  $\bar{H}_A^s \neq \bar{H}_A^{g,1}$ . Aktivitu konformačného činidla môžeme meniť takým spôsobom, že v ňom rozpustíme tú istú polymérnu látku, z ktorej je zložené skúmané vlákno. V takomto prípade druh a celkový počet selektívnych interakcií polymér—polymér, konformačné činidlo—polymér, konformačné činidlo—konformačné činidlo bude iný vo vlákne a v kvapalnom roztoku polymérnej látky v konformačnom činidle. To znamená, že rozdiel entalpií tej istej zložky v dvoch fázach bude rôzny od nuly ( $\bar{H}_A^s - \bar{H}_A^{g,1} \neq 0$ ). Je samozrejmé, že toto všetko sa vzťahuje aj na rozdiel entropií tej istej zložky v dvoch fázach za podmienok termodynamickej rovnováhy. Aj v tomto prípade je  $\bar{S}_A^s - \bar{S}_A^{g,1} \neq 0$ . Elastické vlastnosti vlákien budú závisieť od veľkosti uvedených interakčných parametrov. V prípade štúdia uzavretého systému to tak nie je.

Po dosadení transformačných rovníc (10—12) do (8) pre  $F$  dostávame:

$$F = (\partial H^s / \partial L)_{T,P,n_A^s} - T(\partial S^s / \partial L)_{T,P,n_A^s} + \Delta \bar{G}_A (\partial n_A^s / \partial L)_{T,P,\mu_A^s = \mu_A^{g,1}}, \quad (16)$$

kde

$$\Delta \bar{G}_A = \bar{H}_A^s - \bar{H}_A^{g,1} - T(\bar{S}_A^s - \bar{S}_A^{g,1}) = \Delta \bar{H}_A - T \Delta \bar{S}_A \quad (17)$$

je zriedovacia relatívna voľná entalpia,  $\Delta \bar{H}_A$  je relatívna parciálna molárna zriedovacia entalpia alebo van Laarova zriedovacia entalpia a  $\Delta \bar{S}_A$  je relatívna parciálna molárna zriedovacia entropia konformačného činidla.  $F$  vyjadrené v tvare (16) charakterizuje deformáciu vlákna za podmienok nerovnovážneho stavu charakterizovaného difúziou konformačného činidla do vlákna. V rovnovážnom stave podľa (4):

$$\Delta \bar{G}_A = \mu_A^s - \mu_A^{g,1} = 0 \quad (18)$$

alebo

$$\Delta \bar{H}_A = T \Delta \bar{S}_A. \quad (19)$$

Pre rovnovážnu silu  $F$  z rovnice (16) dostávame:

$$F = (\partial H^s / \partial L)_{T,P,n_A^s} - T(\partial S^s / \partial L)_{T,P,n_A^s}. \quad (20)$$

Rovnako je definovaná rovnovážna sila pri podmienke  $T, P, n_A^s = \text{const}$  aj v prípade uzavretého systému.

$\Delta\bar{H}_A$ ,  $\Delta\bar{S}_A$  a  $(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}$  sú parametre charakterizujúce izotermickú interakciu vlákna s molekulami konformačného činidla. Člen  $(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}$  nazveme absorpčným parametrom. Je mierou transformácie chemickej energie na mechanickú. Je známe, že chemické a vôbec prírodné vlákno môže byť zdrojom mechanickej energie za podmienok izotermického deja. Táto energia vzniká na úkor chemických reakcií a fyzikálnych interakcií medzi molekulami konformačného činidla a aktívnymi skupinami reťazcov polyméru. Vlákno je zdrojom mechanickej energie vždy, keď v dôsledku deformácie vlákna dochádza k absorpcii molekúl konformačného činidla vláknom, teda keď  $(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} \neq 0$ .

#### Wiegandove—Snyderove rovnice

Výskum termickej a chemickej deformácie vlákien má dôležitú úlohu pri rozvinutí teórie elastických vlastností chemických vlákien. Závislosť napínajúcej sily od teploty pri konštantnej dĺžke vlákna poskytuje informácie o zmene entalpie a entropie. Tieto zmeny budú iné pre vlákno, ktoré je v styku s konformačným činidlom. W. B. Wiegand a J. W. Snyder [12] odvodili termodynamické rovnice, ktoré charakterizujú elastické vlastnosti vlákien za izobarických podmienok. D. R. Elliot a S. A. Lippmann [13] odvodili stavové rovnice, charakterizujúce termickú deformáciu vlákien za izochorických podmienok. Nimi odvodené termodynamické rovnice charakterizujú termickú deformáciu vlákien neobsahujúcich nízkomolekulové látky. Wiegandove—Snyderove rovnice pre otvorený systém vlákno—konformačné činidlo odvodíme odlišným spôsobom, než to urobili J. F. M. Oth a H. Tompa [10, 11]. Ak do rovnice (8) dosadíme súčet rovníc (9) a (10) a vezmeme do úvahy podmienku (7), dostaneme:

$$F = (\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s} - T[\partial(S^s + S^{g,1})/\partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} + \Delta\bar{H}_A(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}. \quad (21)$$

Na základe komutatívnej vlastnosti operátorov parciálnych derivácií z rovnice (3) vyplýva:

$$[\partial(S^s + S^{g,1})/\partial L]_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} = -(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}. \quad (22)$$

Po vynásobení rovnice (22) s  $T$  a po dosadení do (21) dostaneme Wiegandovu—Snyderovu rovnicu, v ktorej vystupuje interakčný parameter  $\Delta\bar{H}_A$ :

$$(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s} = F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}} - \Delta\bar{H}_A(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^{s,1}}. \quad (23)$$

Posledný člen pravej strany rovnice (23) charakterizuje deformáciu vlákna za podmienok otvoreného systému. Zastupuje chemickú deformáciu vlákna a závisí od vzájomnej interakcie polymér—konformačné činidlo. Ak sčítame rovnice (11) a (12) a vezmeme do úvahy podmienku (7) a (22), dostaneme Wiegandovu—Snyderovu rovnicu, v ktorej vystupuje interakčný parameter  $\Delta\bar{S}_A$ :

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

Posledný člen pravej strany rovnice predstavuje príspevok k zmene entropie s dĺžkou vlákna, vznikajúci v dôsledku vzájomnej interakcie polymér—konformačné činidlo. Uvedené rovnice môžeme ľahko zovšeobecniť pre prípad vlákna v termodynamickvej rovnováhe s konformačným činidlom, ktoré pozostáva zo zložiek  $n_1^s, n_2^s, \dots, n_n^s$ :

$$(\partial H^s/\partial L)_{T,P,\mu_1^s,\mu_2^s,\dots,\mu_n^s} = F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_i^s=\mu_i^{s,1}} - \sum_i \Delta \bar{H}_i (\partial n_i^s/\partial L)_{T,P,\mu_i^s=\mu_i^{s,1}}, \quad (25)$$

$$(\partial S^s/\partial L)_{T,P,n_1^s,n_2^s,\dots} = -(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_i^s=\mu_i^{s,1}} - \sum \Delta \bar{S}_i (\partial n_i^s/\partial L)_{T,P,\mu_i^s=\mu_i^{s,1}}. \quad (26)$$

### Vlákno v styku s čistým kvapalným konformačným činidlom

Zriedovaciu entalpiu čistého kvapalného konformačného činidla s polymérom za predpokladu, že neuvažujeme príspevok entropie k  $\chi$ , možno vyjadriť v tvare [15]:

$$\Delta \bar{H}_A = RT\chi\varphi_p^2, \quad (27)$$

kde  $\chi$  je Floryho—Hugginsov parameter, charakterizujúci vzájomnú interakciu systému vlákno—konformačné činidlo a  $\varphi_p$  je objemový zlomok polyméru. V rovnovážnom stave  $\Delta \bar{H}_A = T\Delta \bar{S}_A$  a pre zmenu konfiguračnej entropie dostávame:

$$\Delta \bar{S}_A = \Delta \bar{H}_A/T = R\chi\varphi_p^2. \quad (28)$$

S ohľadom na (27) a (28) Wiegandove—Snyderove rovnice môžeme napísať v tvare

$$[\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} = (\partial H^s/\partial L)_{T,P} + RT\chi\varphi_p^2 (\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^i}, \quad (29)$$

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} = -(\partial S^s/\partial L)_{T,P,n_A^s} - R\chi\varphi_p^2 (\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^i}. \quad (30)$$

Posledné rovnice umožňujú určiť dôležité termodynamické parametre, charakterizujúce elasticke vlastnosti vlákien, a to:  $(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$ ,  $(\partial S^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$  a  $\chi$ . Za tým účelom je potrebné experimentálne určiť  $F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i}$ , čiže ako sa mení retraktívna sila vlákna pri konštantnej dĺžke v závislosti od teploty za podmienok rovnovážneho stavu. Okrem toho musíme zistiť absorpčný koeficient  $(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^i}$ , čiže závislosť dĺžky vlákna od množstva absorbovaného konformačného činidla za podmienok rovnovážneho stavu. Ak urobíme obraz grafickej závislosti:

$$F - T(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A^i} = f[\varphi_p^2 (\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A^i}],$$

dostaneme priamku vtedy, keď  $(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$  je nezávislé od  $L$ . Z úseku priamky zistíme  $(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$  a z hodnoty smernice  $\chi$  za predpokladu, že  $\chi$  je nezávislé od  $\varphi_p$ . Ak to tak nie je, príslušné interakčné parametre určíme pre jedno-

tlivé body nezávisle premennej uvedenej závislosti.  $(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$  možno zistiť aj podľa Hoveeho—Floryho rovnice [14]:

$$(\partial H^s/\partial L)_{T,P,n_A^s} = FT[\beta(\alpha^3 - 1)^{-1} + \partial \ln \langle r^2 \rangle_0 / \partial T], \quad (31)$$

kde  $\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)_{T,P,n_A^s}$ ,

$\alpha =$  relatívne predĺženie,

$\langle r^2 \rangle_0 =$  stredná kvadratická dĺžka medzi koncami reťazcov polymérnej siete bez prítomnosti konformačného činidla.

Z grafickej závislosti

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A} = f[\varphi_D^2(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}]$$

možno určiť zmenu entropie v závislosti od dĺžky vlákna, čiže  $(\partial S^s/\partial L)_{T,P,n_A^s}$ , ako aj interakčný parameter  $\chi$ . Z experimentálneho hľadiska je výhodnejšie za určitých podmienok merať objem vlákna ako množstvo absorbovaného činidla. Z uvedeného dôvodu vykonáme transformáciu absorpčného parametra s ohľadom na celkový objem vlákna  $V$ . Podľa toho:

$$(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A} = (\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,V} + (\partial n_A^s/\partial V)_{T,P,L}(\partial V/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}. \quad (32a)$$

Za predpokladu, že nedochádza k objemovej zmene vlákna pri zmene jeho dĺžky, možno položiť:

$$(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,V} = 0. \quad (32b)$$

S ohľadom na podmienku (32b) rovnica (32a) nadobudne tvar

$$(\partial n_A^s/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A} = \bar{V}_A^{-1}(\partial V/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}, \quad (32)$$

kde  $\bar{V}_A$  je parciálny molárny objem konformačného činidla vo vlákne:

$$\bar{V}_A = (\partial V/\partial n_A^s)_{T,P,L}.$$

S ohľadom na (32) Wiegandove—Snyderove rovnice môžeme písať v tvare

$$[\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^s=\mu_A} = (\partial H^s/\partial L)_{T,P,V} + RT\chi\varphi_D^2\bar{V}_A^{-1}(\partial V/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}, \quad (33)$$

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A} = -(\partial S^s/\partial L)_{T,P,V} - R\chi\varphi_D^2\bar{V}_A^{-1}(\partial V/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}. \quad (34)$$

Ak objemový zlomok polyméru  $\varphi_D$  vo Wiegandových—Snyderových rovniciach (33) a (34) vyjadríme podľa vzťahu  $\varphi_D = V_0/V$  (kde  $V_0$  je objem vlákna pre  $n_A^s = 0$ ), dostaneme:

$$[\partial(F/T)/\partial T^{-1}]_{P,L,\mu_A^s=\mu_A} = (\partial H^s/\partial L)_{T,P,V} - RT\chi\bar{V}_A^{-1}V_0^2(\partial V^{-1}/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}, \quad (35)$$

$$(\partial F/\partial T)_{P,L,\mu_A^s=\mu_A} = -(\partial S^s/\partial L)_{T,P,V} + R\chi\bar{V}_A^{-1}V_0^2(\partial V^{-1}/\partial L)_{T,P,\mu_A^s=\mu_A}. \quad (36)$$

*Vlákno v styku s kvapalným roztokom konformačného činidla*

Predpokladáme, že z experimentálneho hľadiska bude výhodné regulovať aktivitu konformačného činidla takým spôsobom, že v ňom rozpustíme poly-



mernú látku, z ktorej je zložené skúmané vlákno. Pritom neuvažujeme transport molekúl polymérnej látky z roztoku do vlákna a z vlákna do roztoku. Aj v takých prípadoch, keď nebudeme môcť vylúčiť difúziu molekúl polymérnej látky z roztoku konformačného činidla do vlákna, treba mať na mysli, že rýchlosť, ktorou nastáva rovnovážny stav medzi vláknom a kvapalným roztokom polymérnej látky, je podstatne väčšia, než je rýchlosť difúzie makromolekúl z roztoku do vlákna. Za takýchto podmienok veľkosť rovnovážnej retraktívnej sily môžeme podstatne skôr určiť, než do vlákna nadifunduje pozorovateľné množstvo molekúl polyméru z roztoku do vlákna, ktoré by prípadne mohlo ovplyvniť jeho elasticke vlastnosti.

Podmienku chemickej rovnováhy (4) napíšeme v tvare

$$\mu_A^s - \mu_A^{01} = \mu_A^1 - \mu_A^{01}, \quad (37)$$

kde  $\mu_A^{01}$  je chemický potenciál konformačného činidla v štandardnom stave. Za štandardný stav volíme čisté konformačné činidlo za teploty a tlaku systému. Podľa P. J. Floryho parciálnu molárnu relatívnu zriedovaciu voľnú entalpiu môžeme vyjadriť v tvare [15]:

$$\mu_A^1 - \mu_A^{01} = RT[\ln(1 - \varphi_1) + (1 - x^{-1})\varphi_1 + \chi_1\varphi_1^2], \quad (38)$$

kde  $\varphi_1$  = objemový zlomok polymérnej látky v kvapalnom roztoku konformačného činidla,

$\chi_1$  = Floryho—Hugginsov parameter vzájomnej interakcie konformačné činidlo—polymér,

$x$  = vyjadruje pomer medzi molárnym objemom polyméru a konformačného činidla.

Relatívnu zriedovaciu voľnú entalpiu  $\mu_A^s - \mu_A^{01}$  môžeme vyjadriť podľa P. J. Floryho alebo J. J. Hermansa. Z dosiaľ neverejnených prác vyplýva, že Hermansov model vernejšie vystihuje vlastnosti reálnej napučanej siete polymérnych reťazcov než Floryho model. Podľa J. J. Hermansa [16, 17]:

$$\mu_A^s - \mu_A^{01} = RT[\ln(1 - \varphi_s) + \varphi_s + \chi_s\varphi_s^2 + L_0(Lp_eq_0)^{-1} - (p_eq)^{-1}], \quad (39)$$

kde  $\varphi_s$  = objemový zlomok polyméru vo vlákne,

$\chi_s$  = Floryho—Hugginsov parameter vzájomnej interakcie reťazcov polyméru s molekulami konformačného činidla,

$L_0$  = dĺžka vlákna v izotropnom „referenčnom stave“, ktorému prislúcha objem vlákna  $V_0$  a stupeň napučania  $q_0$  (izotropný „referenčný stav“ je taký stav, v ktorom stredná kvadratická dĺžka koncov polymérnych reťazcov medzi priečnymi väzbami je rovnako veľká ako v roztoku voľne dispergovaných reťazcov s rovnakou celkovou dĺžkou),

$q$  = stupeň napučania vlákna o dĺžke  $L$  a objeme  $V$ ,

$p_e$  = efektívna dĺžka reťazca.

Ak do (37) dosadíme (38) a (39), dostaneme:

$$\Delta = L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}, \quad (40)$$

kde

$$\Delta = \ln(1 - \varphi_1) - \ln(1 - \varphi_s) - \varphi_s + (1 - x^{-1})\varphi_1 - \chi_s \varphi_s^2 + \chi_1 \varphi_1^2. \quad (41)$$

Rovnicu (40) napíšeme v tvare

$$L\Delta = L_0(p_e q_0)^{-1} - p^{-1}(L/q). \quad (42)$$

Ak nanesieme do grafu závislosť  $L\Delta = f(L/q)$ , dostaneme priamku, zo smernice ktorej určíme  $-p_e^{-1}$  a z úseku  $L_0(p_e q_0)^{-1}$ . Rovnicu (40) môžeme napísať aj v inom tvare

$$q\Delta = -p_e^{-1} + L_0(p_e q_0)^{-1}(q/L). \quad (43)$$

Ak nanesieme do grafu závislosť  $q\Delta = f(q/L)$ , dostaneme priamku, úsek ktorej určuje  $-p_e^{-1}$  a smernica  $L_0(p_e q_0)^{-1}$ . Uvedené grafické závislosti umožňujú určiť parametre vlákna v izotropnom „referenčnom stave“ za predpokladu, že poznáme  $\chi_s$  a  $\chi_1$ .

Rozdiel  $\mu_A^s - \mu_A^1$  môžeme vyjadriť v tvare

$$\mu_A^s - \mu_A^1 = RT[\ln(1 - \varphi_s) + \varphi_s - \ln(1 - \varphi_1) + \chi_s \varphi_s^2 - \chi_1 \varphi_1^2 - (1 - x^{-1})\varphi_1 + L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}] \quad (44)$$

alebo

$$\mu_A^s - \mu_A^1 = \Delta \bar{H}_A - T \Delta \bar{S}_A. \quad (45)$$

Z porovnania rovnice (44) a (45) vyplýva, že van Laarova zriedovacia entalpia sa rovná:

$$\Delta \bar{H}_A = RT[\chi_s \varphi_s^2 - \chi_1 \varphi_1^2], \quad (46)$$

konfiguračná entropia je:

$$\Delta \bar{S}_A = -R[\ln(1 - \varphi_s) - \ln(1 - \varphi_1) + \varphi_s - (1 - x^{-1})\varphi_1 + L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}]. \quad (47)$$

#### Rovnica pre $\chi_s$

Zatiaľ sa nič nehovorilo o spôsobe určenia  $\chi_s$  a  $\chi_1$ . Interakčný parameter  $\chi_1$  možno stanoviť osmometrickou metódou alebo metódou rozptylu svetla. Na prvý pohľad je zrejmé, že  $\chi_s$  a  $\chi_1$  nie sú rovnaké ( $\chi_s \neq \chi_1$ ). To, pravda, znamená, že van Laarovo zriedovacie teplo je iné pre konformačné činidlo vo vlákne a v kvapalnom roztoku polymérnej látky, a to z toho dôvodu, že v sieti polymérnych reťazcov je menší počet kontaktov polymér—konformačné činidlo než v roztoku o tej istej koncentrácii. Podľa A. M. Rijkeho [16] rozdiel  $\chi_s - \chi_1$  možno vyjadriť podľa vzťahu

$$\chi_s - \chi_l = A/zx + B/zp, \quad (48)$$

kde  $z$  = koordinačné číslo mriežky,

$x$  = počet mriežkových polôh obsadených molekulami rozpustenej látky v roztoku,

$A, B$  = koeficienty.

Z rovnice (48) vyplýva, že rozdiel medzi  $\chi_s$  a  $\chi_l$  sa bude znižovať nielen so zväčšujúcou sa hodnotou  $p$  a  $x$ , ale aj so vzrastajúcim  $z$ . Koeficienty pre roztoky polymérov sú rádu 0,2. Z toho vyplýva, že  $x$  a  $p$  nemusia byť príliš veľké, aby  $\chi_s$  bolo rovné  $\chi_l$  v medziach prípustných experimentálnych chýb. Teda  $\chi_l \approx \chi_s \approx \chi$ .  $\chi_s$  možno vyjadriť aj na základe parametrov štatistického Hermansovho modelu napučanej siete polymérnych reťazcov. V rovnovážnom stave  $\mu_A^s = \mu_A^l$  a  $\Delta\bar{H}_A = T\Delta\bar{S}_A$ . Za termodynamickéj rovnováhy z analytického vyjadrenia  $\Delta\bar{H}_A$  (46) a  $\Delta\bar{S}_A$  (47) vyplýva:

$$\chi_s \varphi_s^2 - \chi_l \varphi_l^2 = -[\ln(1 - \varphi_s) + \varphi_s - \ln(1 - \varphi_l) - (1 - x^{-1})\varphi_l + L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}]. \quad (49)$$

V špeciálnom prípade, ak  $\varphi_s = \varphi_l = \varphi$ , z rovnice (49) pre  $\chi_s$  vyplýva:

$$\chi_s = \chi_l - \varphi^{-2}[x^{-1}\varphi + L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}]. \quad (50)$$

Ak  $\chi_l$  a  $x$  budú určené osmometrickou metódou alebo metódou rozptylu svetla,  $\Delta$  s ohľadom na rovnicu (49) a (50) je definované pre ľubovoľné hodnoty  $\varphi_s$  a  $\varphi_l$ . V práci [18] bude uvedená fenomenologická rovnica, ktorá umožňuje určiť  $\chi_s$  z experimentálnych výsledkov jednoduchých chemomechanických meraní.

### Analytický tvar $F_H$ a $F_S$

Ak do Wiegandovej—Snyderovej rovnice (23) za  $\Delta\bar{H}_A$  dosadíme jeho vyjadrenie v tvare (46), pre entalpickú zložku sily  $F_H$  dostaneme nasledujúci analytický výraz:

$$F_H = (\partial H^s / \partial L)_{T, P, n_A^s} = [\partial(F/T) / \partial T^{-1}]_{P, L, \mu_A^s = \mu_A^l} - RT(\chi_s \varphi_s^2 - \chi_l \varphi_l^2) (\partial n_A^s / \partial L)_{T, P, \mu_A^s = \mu_A^l}. \quad (51)$$

Ak do Wiegandovej—Snyderovej rovnice (24) za  $\Delta\bar{S}_A$  dosadíme výraz (47), pre entropickú zložku sily  $F_S$  dostaneme tento analytický tvar:

$$F_S = -T(\partial S^s / \partial L)_{T, P, n_A^s} = T(\partial F / \partial T)_{P, L, \mu_A^s = \mu_A^l} - RT[\ln(1 - \varphi_s) + \varphi_s - \ln(1 - \varphi_l) - (1 - x^{-1})\varphi_l + L_0(Lp_e q_0)^{-1} - (p_e q)^{-1}] (\partial n_A^s / \partial L)_{T, P, \mu_A^s = \mu_A^l}. \quad (52)$$

Ak poznáme závislosť retraktívnej sily vlákna od teploty, absorpčný koeficient a parametre Hermansovho štatistického modelu napučanej siete polymérnych reťazcov, na základe rovníc (51) a (52) možno vypočítať  $F_H$  a  $F_S$ . S ohľadom na to, že výsledná retraktívna sila  $F$ , ktorú vieme experimentálne určiť,

rovná sa  $F = F_H + F_S$ , z odchýlky  $|F - (F_H + F_S)|$  možno usudzovať na správnosť Hermansovho modelu.

*Ďakujem prof. dr. V. Kellövi za diskusiu a pripomienky k práci.*

### Symbols

$J_c$	celkový Othov—Tompaov termodynamický potenciál
$n_A$	počet mólov konformačného činidla
$\mu_A$	chemický potenciál konformačného činidla
$L$	dĺžka vlákna
$F$	sila napínajúca vlákno
$\Delta\bar{G}_A$	relatívna zmena parciálnej molárnej voľnej entalpie
$\Delta\bar{H}_A$	relatívna zmena parciálnej molárnej zriedovacej entalpie
$\Delta\bar{S}_A$	relatívna zmena parciálnej molárnej zriedovacej entropie
$\varphi_D$	objemový zlomok polyméru
$\chi$	Floryho—Hugginsov interakčný parameter
$\alpha$	relatívne predĺženie
$\beta$	objemový koeficient teplotnej rozťažnosti
$\langle r^2 \rangle_0$	stredná kvadratická dĺžka medzi koncami reťazcov siete
$\bar{V}_A$	parciálny molárny objem konformačného činidla
$V_0$	objem vlákna bez prítomnosti konformačného činidla
$\mu_A^0$	chemický potenciál konformačného činidla v štandardnom stave
$L_0$	dĺžka vlákna v izotropnom „referenčnom stave“ so stupňom napučania $q_0$
$q$	stupeň napučania vlákna o dĺžke $L$ a objeme $V$
$p_e$	efektívna dĺžka reťazca
$A, B$	konštanty
$z$	koordinačné číslo mriežky
$x$	počet mriežkových polôh obsadených molekulami rozpustenej látky v roztoku
$p$	počet mriežkových polôh obsadených reťazcami polyméru v sieti

Ostatné symboly majú obvyklý význam.

### ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (I) ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ—ТОМПА ДЛЯ ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

Л. Валко

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

С помощью термодинамического потенциала От—Томпа  $J$  были выведены общие уравнения состояния, характеризующие термическую и химическую деформацию химических волокон при условии фазового равновесия с газовой или жидкой фазой конформационного реактива.

Приводится способ нахождения энтальпийной  $F_H = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A}$  и энтропийной  $F_S = -T(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A}$  составляющей волокно натягающей силы, а также нахождение интеракционного параметра Флори—Хаггинса для волокна при соприкосновении с чистым жидким конформационным реактивом. Уравнения, характеризующие статистическую модель набухающей сетки полимерных цепей Германса, были применены для вывода фазового равновесия волокна в соприкосновении с жидким раствором полимерного вещества в конформационном реактиве. Это позволило энтальпийную и энтропийную составляющие силы описать в аналитическом виде. Если известны экспериментальные результаты термической и химической деформации волокон, а также параметры модели Германса, то из аналитического вида уравнений можно рассчитать величину энтальпийной и энтропийной составляющей силы. На основе этих результатов можно оценить правильность статистической модели Германса для химических волокон.

*Preložila T. Dillingerová*

#### THERMODYNAMIK DER DEFORMATION VON CHEMIEFASERN (I) APPLIKATION DES OTH—TOMPASCHEN THERMODYNAMISCHEN POTENTIALS AUF EIN OFFENES SYSTEM

L. Valko

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
 Bratislava

Mittels des Oth—Tompaschen thermodynamischen Potentials  $J$  werden allgemeine Zustandsgleichungen abgeleitet, welche die thermische und chemische Deformation von Chemiefasern im Phasengleichgewicht mit der Dampfphase oder der flüssigen Phase des Konformationsreagens charakterisieren.

Es wird die Methode der Bestimmung des enthalpischen  $F_H = (\partial H/\partial L)_{T,P,n_A}$  und entropischen Anteils  $F_S = -T(\partial S/\partial L)_{T,P,n_A}$  der auf die Faser ausgeübten Spannkraft angegeben, sowie auch die Bestimmung des Flory—Hugginsschen Interaktionsparameters für die Faser in Berührung mit reinem Konformationsreagens angeführt. Gleichungen die das Hermanssche statistische Modell für ein gequollenes Netz von polymeren Ketten charakterisieren, wurden zur Darstellung des Phasengleichgewichtes benutzt, u. zw. für den Fall der Berührung der Faser mit flüssiger Lösung des polymeren Stoffes in einem Konformationsreagens. Dies ermöglichte den enthalpischen und entropischen Anteil der Spannkraft in einer analytischen Form darzustellen. Falls die experimentellen Ergebnisse der thermischen und chemischen Faserdeformation und die Parameter des Hermansschen Modells bekannt sind, läßt sich der Wert des enthalpischen und entropischen Anteils der Spannkraft aus der analytischen Form der Gleichungen berechnen. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man die Berechtigung des Hermansschen statistischen Modells für Chemiefasern beurteilen.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Meyer K. H., Ferri C., *Helv. Chim. Acta* **18**, 570 (1935).
2. Anthony R. L., Caston R. H., Guth E., *J. Phys. Chem.* **46**, 826 (1942).
3. Katz S. M., *Textile Research J.* **20**, 16 (1950).
4. Flory P. J., Hoeve C. A. J., Ciferri A., *J. Polymer Sci.* **34**, 337 (1959).
5. Passaglia E., Koppehele H. P., *J. Appl. Polymer Sci.* **1**, 28 (1959).
6. Kawaki T., *J. Polymer Sci.* **37**, 181 (1959).
7. Woodward A. E., Crissman J. M., Sauer J. A., *J. Polymer Sci.* **44**, 23 (1960).
8. Starkweather H. W., *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 129 (1959).
9. Mankaš K. E., Pakšver A. B., *Ž. fiz. chim.* **26**, 1200 (1953).
10. Oth J. F. M., Tompa H., *J. chim. phys.* **57**, 726 (1960).
11. Oth J. F. M., *J. chim. phys.* **57**, 720 (1960).
12. Wiegand W. B., Snyder J. W., *Trans. Inst. Rubber Ind.* **10**, 234 (1934).
13. Elliot D. R., Lippmann S. A., *J. Appl. Phys.* **16**, 50 (1945).
14. Hoeve C. A. J., Flory P. J., *J. Polymer Sci.* **60**, 155 (1962).
15. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, **511**. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1953.
16. Hermans J. J., *J. Polymer Sci.* **59**, 191 (1962).
17. Yamada S., Prins W., Hermans J. J., *J. Polymer Sci.* **1**, 2335 (1963).
18. Valko L., *Chem. zvesti* (v tlači).

Do redakcie došlo 2. 3. 1964  
V revidovanej podobe 8. 6. 1964

*Adresa autora:*

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