

## РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 541.64:536.7

ГОЛОБОРОДЬКО В.И., к.х.н., доцент

Днепродзержинский государственный технический университет

### ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Введение.** К настоящему времени достаточно прочно установилось представление о растворах полимеров как истинных, одним из наиболее важных признаков которых является термодинамическая устойчивость или равновесность. Основным доказательством термодинамической устойчивости растворов полимеров является подчинение их правилу фаз Гиббса. Поиск в этом направлении теории, которая давала бы количественное описание многочисленных и разнообразных экспериментальных данных, привел к созданию термодинамической теории соответственных состояний Пригожина для жидкостных систем. [1]. Развитие этой теории для полимерных растворов показало правильность предпосылок, в основе которых лежит сходство физико-химических процессов поведения в растворах макромолекул и низкомолекулярных веществ.

**Постановка задачи.** Исследование растворов полимеров показало, что они также расслаиваются при изменении температурно-концентрационных параметров, однако данные о закономерностях этих свойств освещены бессистемно. Особенность структуры высокомолекулярных соединений, состоящих из звеньев химически разнородных компонентов, позволяет предположить, что критические явления в их растворах протекают несколько по-иному, чем это наблюдается для низкомолекулярных веществ. При этом основную роль здесь должны оказывать процессы "сегрегации" или внутримолекулярного фазового разделения, обусловленные несовместимостью полимерных звеньев на уровне уже межмолекулярного взаимодействия. Поэтому структура и конформационное состояние макромолекул в растворе могут оказывать особое влияние на их фазовое равновесие. Учитывая все эти специфические явления, проявляющиеся в поведении растворов полимеров, задачей данной работы является обзор научного литературного материала для обоснования и понимания характерных особенностей, имеющих место в температурно-концентрационных режимах фазового состояния растворов высокомолекулярных соединений.

**Результаты работы.** Большинство полимеров растворяется полностью в низкомолекулярных жидкостях только в узкой области температур. При понижении, а во многих случаях и при повышении температуры взаимная растворимость компонентов становится ограниченной, и происходит разделение фаз.

Рассмотрение критических явлений тесно связано с вопросами устойчивости систем. Если равновесная система состоит только из одной фазы, то при определенных условиях в системе могут происходить изменения, в результате которых свойства системы будут отличаться от исходной либо на бесконечно малую величину, либо на конечную величину. При этом отмечены три возможных случая:

- а) исходная фаза неустойчива по отношению к фазам, бесконечно мало отличающимся от нее – это неустойчивая или нестабильная фаза;
- б) исходная фаза устойчива по отношению к изменениям независимо от того, значительные они или бесконечно малые – эту фазу называют устойчивой или стабильной;
- в) исходная фаза устойчива только по отношению к малым изменениям – это метастабильная фаза.

Эти явления основываются на изменении свободной энергии системы  $\Delta G$  в зависимости от состава  $\varphi_2$ . Для того, чтобы система была устойчива, кривая  $\Delta G = f(\varphi_2)$  должна быть обращена выпуклостью вниз. Если при некоторой температуре и между некоторыми значениями  $\varphi_2$  имеется участок, обращенный выпуклостью вверх, то в этой области система не может находиться в состоянии устойчивого равновесия и распадается на две фазы. Для фаз, сосуществующих в равновесии, всегда выполняется условие

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \varphi_2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \varphi_2'}\right)_{P,T}, \text{ т.е. } \Delta \mu_1' = \Delta \mu_1'' \quad (1)$$

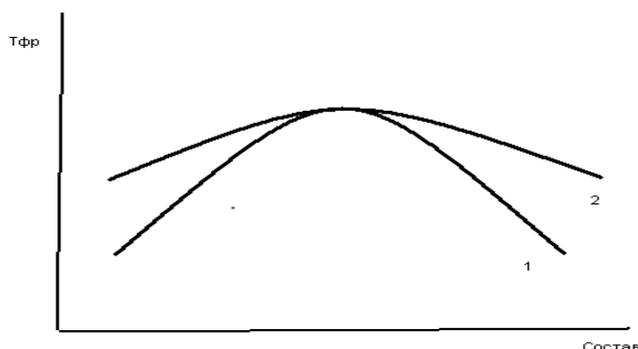
Точка, в которой составы двух сосуществующих фаз совпадают, называется критической. Она определяется из условия

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial^2 \varphi_2} \quad (2)$$

Кривая, соответствующая условиям термодинамического равновесия фаз при равенстве их химических потенциалов, в координатах "температура-состав" является бинадалью. Если на кривой  $\Delta G = f(\varphi_2)$  имеется участок, характеризующийся условием

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 \varphi_2}\right)_{P,T} = 0 \quad (3)$$

т.е. система находится в состоянии неустойчивого равновесия и не может существовать как однородная, то такая кривая, ограничивающая область совершенно неустойчивых однородных состояний, называется спинодалью (рис.1) [2].



1 – бинадаль; 2 – спинодаль

Рисунок 1 – Механизм фазового расслоения системы полимер-растворитель

Между бинадалью и спинодалью заключена метастабильная область, в которой возникают гетерофазные флуктуации, приводящие к образованию зародышей новой фазы, что и вызывает помутнение прозрачного однородного раствора. Все точки вне кривой сосуществования описывают однородную фазу, образуя область полной смешиваемости компонентов. Бинадаль и спинодаль соприкасаются в критической точке, являющейся единственным выходом спинодали в стабильную устойчивую наблюдаемую область измерений.

В отличие от простых жидкостей системы полимер-растворитель имеют свои специфические особенности. Уже потому, что полимеры, полученные даже в особых условиях или подвергнутые тщательному фракционированию, состоят из полимергомологов, их растворы, строго говоря, не являются бинарными. Вследствие весьма близкой химической природы этих полимергомологов можно с некоторым приближением обращаться с ними как с квази-бинарными системами. Если точки бинадали при данной температуре обозначают составы сосуществующих фаз, то для квази-бинарных полимерных систем ее рассматривают уже как "кривую точек помутнения", а ее экстремальную точку – "порогом осаждения".

Известно также, что критическая точка в полимерных системах смещается в область более высоких концентраций с увеличением полидисперсности полимера, и эта разница служит чувствительным критерием молекулярно-массового распределения полимера.

Все это говорит о том, что раствор полидисперсного полимера нельзя рассматривать как бинарную смесь, так как он представляет собой многокомпонентную систему, для которой кривая точек помутнения – это квази-бинарная часть многомерной диаграммы.

Развивая основные положения своей теории на фазовое равновесие растворов полимеров, Флори совместно с Хаггинсом [3], определили выражение для химического потенциала растворителя при смешении его с полимером:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right], \quad (4)$$

где  $\varphi$  – объемная доля полимера в растворе.

$r$  – число сегментов полимера в макромолекуле или по Флори – это число равно отношению молярных объемов полимера и растворителя.

Введя в это уравнение термодинамический параметр взаимодействия полимера с растворителем  $\chi_1$ , являющийся энергетической мерой взаимодействия компонентов и зависящий от температуры, Флори выразил его через энтропийный  $\Psi_1$  и энтальпийный  $k_1$  параметры:

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - (\Psi_1 - k_1), \quad (5)$$

отношение которых пропорционально абсолютной температуре

$$\frac{k_1}{\Psi_1} = \frac{\theta}{T}, \quad (6)$$

где  $\theta$  – температура Флори, т.е. верхняя критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы.

Следуя этой зависимости,  $\chi_1$  с уменьшением температуры увеличивается до критического значения, при котором наступает расслаивание системы; с повышением температуры  $\chi_1$  уменьшается, что означает улучшение растворимости полимера.

Однако, работами Фримана и Роулинсона [4] было показано, что фазовые расслоения в системе полимер-растворитель могут наступать и при повышении температуры, т.е., кроме обычной ВКТР, система может обладать и нижней критической температурой растворения (НКТР), причем, особенность этого типа НКТР заключается в том, что эта температура лежит между температурой кипения растворителя и его критической температурой перехода из жидкости в пар. Было высказано предположение, что НКТР обусловлена различием в размерах молекул компонентов, и её положение также зависит от молекулярной массы, понижаясь с увеличением последней. Следовательно, существует и вторая  $\theta$  – температура, названная уже температурой Роулинсона, т.е. нижняя критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы (рис.2) [4].

Эти и ещё некоторые недостатки теории Флори-Хаггинса, которые обращали на себя внимание многих исследователей, указывали на то обстоятельство, что в основу теории была положена грубая, квазикристаллическая модель решетки растворов, принципиально не учитывающая основное свойство жидкостей, заключающееся в изменении объема при смешении.

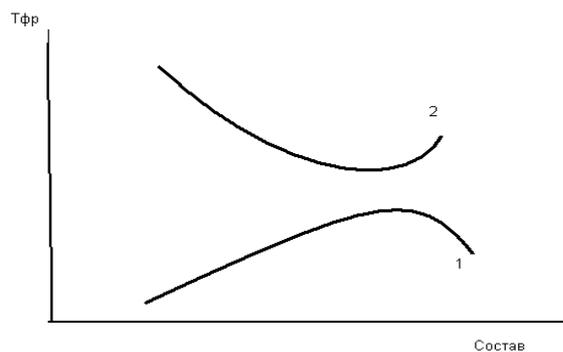


Рисунок 2 – Системы с ВКТР (1) и НКТР (2)

Эти принципы нашли свое отражение в новой теории растворов Паттерсона [4], который, применив закон соответственных состояний Пригожина, сформулированный для реальных газов, к жидкостям с цепными молекулами, вывел уравнения для всех термодинамических параметров в приведенных величинах.

Взяв за основу теории теперь уже квазиупругую модель решетки, ячейки которой могут деформироваться под влиянием давления, температуры и состава раствора, Паттерсон приходит к новому выра-

жению для параметра взаимодействия [5]:

$$\chi_1 = \left(\frac{U}{RT}\right)v^2 + \left(\frac{C_p}{2R}\right)\tau^2, \quad (7)$$

где  $U$  – конфигурационная энергия или энергия испарения растворителя;

$v$  – параметр, относящийся к энергии когезии и сегментному размеру компонентов;

$C_p$  – конфигурационная теплоёмкость растворителя, стремящаяся к  $\infty$  при приближении к критической температуре перехода из жидкости в пар;

$\tau$  – структурный параметр и он равен  $\tau = 1 - \frac{T_1^*}{T_2^*}$ , где  $T^*$  – характеристический температурный параметр приведения для растворителя и полимера соответственно.

Первый член уравнения (7) аналогичен выражению (5) и с увеличением температуры убывает. Он обусловлен изменением энергии взаимодействия при замене контактов между однородными молекулами на разнородные. При понижении же температуры этот член возрастает и это приводит в области БКТР к расслаиванию системы. Второй член – это новый "структурный" вклад, характеризующий изменение свободного объема полимера при смешении его с растворителем и является возрастающей функцией температуры и предсказывает расслаивание системы при повышении температуры (НКТР). Значит, при низких температурах основной вклад в  $\chi_1$  вносит первый член уравнения (7), при высоких – второй. Таким образом,  $\chi_1$  с повышением температуры сначала уменьшается, проходит определенный минимум и снова возрастает. Такой характер изменения  $\chi_1$  с температурой можно проиллюстрировать с помощью схемы, которая является типичной для систем полимер-растворитель [6].

На рис.3 (слева) представлены два крайних случая поведения пары полимер-растворитель: а) система, имеющая БКТР и НКТР при  $\chi_1 = 0,5$  с неполной смешиваемостью между этими двумя температурами, и б) где  $\chi_1$  всегда больше 0,5, что указывает на отсутствие общей смешиваемости при данной молекулярной массе полимера и обоих типов КТР. Справа изображена зависимость КТР от молекулярной массы полимера. Для систем с полной смешиваемостью это показано кривой "в" и с частичной – кривой "с".

Точка "d" указывает на тот предел М.М. полимера, выше которой полимер вообще не растворяется в данном растворителе.

Наличие НКТР в растворах полимеров вблизи критической точки перехода растворителя "жидкость-газ" является уже хорошо установленным фактом. Измеряя БКТР и НКТР для данной системы как функцию длины полимерной цепи, можно получить

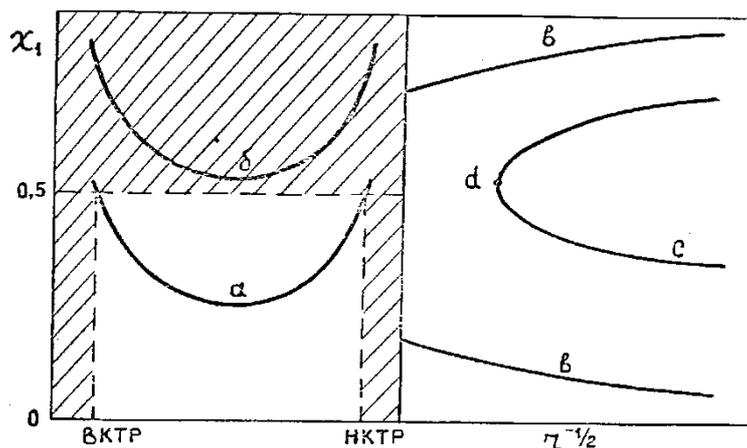


Рисунок 3 – Типичная картина поведения системы полимер-растворитель по теории Пригожина-Паттерсона

соответственно тета-температуры  $\theta_{\alpha}$  и  $\theta_{H}$ , между которыми находится область полной смешиваемости полимера с растворителем или однофазная область системы. А рассчитывая теоретическую зависимость параметра  $\chi_{\alpha}$  от температуры, можно определить минимальное его значение, характеризующее наилучшие условия взаимодействия компонентов.

Недавно развитые термодинамические теории Пригожина-Паттерсона-Флори, основанные на принципе соответственных состояний, оказались наиболее плодотворными для объяснения свойств растворов полимеров и этими теориями успешно пользуются.

Процессы агрегации макромолекул или же существующих в растворе надмолекулярных структур, предшествующие расслоению системы, сопровождаются изменением термодинамических функций. В работе [2] были определены критерии термодинамических функций, по изменению которых можно предсказывать наличие в системе того или иного типа КТР. В согласии с предпосылками термодинамики система, обладающая ВКТР, характеризуется положительными избытками энтальпии и энтропии смешения, а для системы, обладающей НКТР, избыточное значение этих функций – отрицательное.

Кроме того, качество растворителя, количественно измеряемое термодинамическими функциями, с изменением температуры может меняться: плохой растворитель может стать хорошим, а хороший – плохим. В общем случае, для систем, обладающих ВКТР и НКТР, качество растворителя должно изменяться по кривой с максимумом. С этой точки зрения становится понятным характер изменения температурной зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$ , что уже наблюдалось в работе [7]. Увеличение  $[\eta]$  с ростом температуры происходит вблизи ВКТР, когда растворитель является термодинамически плохим по отношению к полимеру; с повышением температуры качество растворителя улучшается, клубок разбухает больше, вследствие чего  $[\eta]$  возрастает. В противоположность этому для систем, расслаивание которых в этой области температур не происходит, но имеется НКТР, задолго до ее достижения качество растворителя начинает ухудшаться с повышением температуры; клубок разбухает меньше,  $[\eta]$  уменьшается (рис.4) [7].

Следует отметить, что в последние годы исследования в области фазового равновесия растворов полимеров не ограничиваются традиционными методами. Поэтому намечаются пути более глубокого понимания этого явления и, прежде всего, с точки

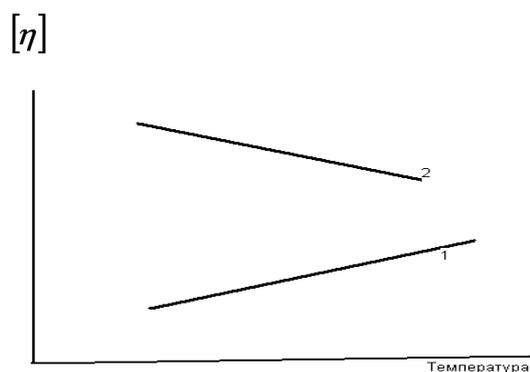


Рисунок 4 – Температурная зависимость характеристической вязкости полимерных растворов для систем с ВКТР (1) и НКТР (2)

зрения выяснения структурных характеристик полимерных систем современными физическими методами анализа [8-11].

**Выводы.** Таким образом, представленный выше обзорный материал свидетельствует о том, что особенности температурного фазового состояния растворов полимеров являются специфическими для больших макромолекул и еще недостаточно изученными. Это наблюдается в области структурных конформационных изменений полимерных цепей, что является предметом дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И. Химическая термодинамика: учебник / И.Пригожин, Р.Дефей. – Новосибирск: Наука, 1962. – 744с.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / Тагер А.А. – М.: Химия, 1978. – 544с.
3. Flory P.J. Development of the polymer solutions theory / P.J.Flory, R.A.Orwol. // Journal of American Chemical Society. – 1964.86. – P.3507-3512.
4. Freeman M.I. The calculation of the interaction parameter in polymer-solvent system / M.I.Freeman, J.S.Rowlinson // Polymer. – 1968.1. – P.20-24.
5. Patterson D. The Molecular Theory of Polymer Solutions / D.Patterson, G.Delmas // J. Polymer Science. – 1970.4. – P.30-38.
6. Голобородько В.И. Исследование фазового равновесия и некоторых термодинамических свойств растворов привитых сополимеров диацетата целлюлозы с полистиролом: дис. ... канд.хим.наук / Голобородько В.И. – Ташкент, 1980. – 146с.
7. Попков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель / С.П.Попков. – М.: Химия, 1981 – 272с.
8. Реологические свойства и межфазные эффекты в гомофазных и гетерофазных анизотропных полмерах / [Куличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В.] // Высокополимерные соединения. – 2002. – № 12, т. 42. – С.2235-2264.
9. Maeda Y. Hydration and phase behavior of poli (N-vinylcaprolactam) and poli (N-vinylpyrroligone) in water / Maeda Y., Nakamura T., Ikeda I. // Macromolecules. – 2002. – P.217-222.
10. Влияние сдвигового поля на фазовые и релаксационные переходы в системе полиэтилен-оксид-полиметилметакрилат / [С.А.Вшивков, Е.В.Русинова, А.П.Сафронов, Зарудко И.В.] // Высокополимерные соединения. – 2000. – № 8, т. 17. – С.1397-1403.
11. Вшивков С.А. Фазовые жидкокристаллические переходы полимерных систем в магнитном поле / С.А.Вшивков, А.Г.Галяс // Химия и химическая технология. – 2008. – Вып 5., т. 51. – С.78-80.

Поступила в редколлегию 26.12.2011.