

На правах рукописи



ГЕРАСИМОВ Владимир Константинович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АМОРФНОГО РАССЛОЕНИЯ
В ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
доктор химических наук,
профессор
А.Е. Чалых

9 АВГ 2012

Москва 2012

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН.

Официальные оппоненты: Член-корреспондент РАН, доктор
химических наук, заведующий
лабораторией ИСПМ РАН
Озерин Александр Никифорович
доктор химических наук, профессор
МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Кулезнев Валерий Николаевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН,
Долинный Анатолий Иванович

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева.

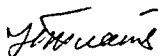
Защита состоится « 20 » сентября 2012 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.259.02 в конференц-зале ИФХЭ РАН
(119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4)
тел. Для справок (495) 955-46-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН
(Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4).

Автореферат разослан «17 мая» 2012 года.

Электронные варианты отзывов просим направлять по адресу
sovets@phycbe.ac.ru

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук



Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фундаментальной задачей физической химии полимеров и полимерного материаловедения, как ее прикладного аспекта, является установление закономерностей между фазовым состоянием и фазовым составом полимерного тела и его свойствами. Изучением этих закономерностей в разное время занимались множество ученых у нас и за рубежом. Изучение фазового состояния и фазового состава полимеров, т.е. изучение структуры полимерного тела, было предметом исследований В.А. Каргина, А.А. Тагер, С.П. Папкина, Я.И. Френкеля, И.Б. Рабиновича, Н.А. Платэ, В.П. Привалко, Ю.К. Годовского, Т.М. Бирштейн, А.А. Аскадского, В.Г. Куличихина, Б.П. Штаркмана, В.Н. Кулезнева. Результатами этих исследований стало понимание связи структуры полимерного тела с физико-химическими и прочими (физико-механическими, термическими, оптическими) свойствами и экспериментальное определение большого количества диаграмм фазового состояния. Структуру разбавленных растворов полимеров исследовали отечественные ученые С.А. Гликман, Б.А. Догадкин, В.Н. Цветков, С.П. Папков, Я.И. Френкель, Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, А.Р. Хохлов, А.Б. Зезин и множество иностранных. Результатом этих исследований стала целостная и непротиворечивая картина поведения макромолекул в предельно разбавленных, разбавленных и полуразбавленных растворах, связывающая их структурные перестройки с термодинамическими характеристиками.

Аморфное расслоение, как один из наиболее часто встречающихся в полимер-полимерных системах типов фазовых равновесий, в период с сороковых до восьмидесятых годов прошлого века было успешно описано теоретически трудами Флори, Хаггинса, Скотта, Томпа, Пригожина, Паттерсона, Санчеса, Лакомба, Макмастера и пр. С. Краузе были проведены сравнения предсказательной силы различных теорий полимерных растворов и показано, что среди них нет явного лидера.

В данной области физической химии полимеров и полимерного материаловедения образовался некоторый разрыв. С одной стороны, существуют несколько теорий полимерных растворов, в целом описывающих аморфное расслоение. С другой стороны, накоплено достаточно большое количество экспериментальной информации (бинодальных кривых) о взаимной растворимости компонентов. В то же время отсутствует систематический термодинамический анализ экспериментально полученных пограничных кривых с помощью тех или иных теорий растворов полимеров. Наличие такого анализа позволило бы, во-первых, выделить главные эффекты, на которых должны сосредоточиться теоретики для более корректного теоретического описания аморфного расслоения и, во-вторых, более точно и обоснованно предсказывать пределы взаимной растворимости полимерных компонентов на основе накопленных экспериментальных фактов.

Поэтому систематическое исследование термодинамических характеристик реальных, экспериментально полученных, бинодальных

кривых с целью выявления общих закономерностей и сопоставления с теоретическими выводами представляется актуальной задачей.

Цель работы: состояла в

- количественном анализе неучтенных теорией Флори-Хаггинса эффектов, имеющих в реальных полимерных растворах;
- разработке методики термодинамического анализа бинаодальных кривых полимер-полимерных систем, позволяющей получать непротиворечивую термодинамическую информацию;
- термодинамическом анализе широкого круга бинаодальных кривых полимер-полимерных систем, различающихся молекулярными массами компонентов, природой мономерных звеньев, составом сополимеров, и получении информации о взаимодействии конкретных полимерных пар между собой;
- анализе всей совокупности термодинамической информации, относящейся к реальным бинарным полимер-полимерным системам, выявлении общих закономерностей термодинамики смешения и сопоставлении их с теоретическими предсказаниями.

Научная новизна.

- Количественно проанализированы неучтенные теорией Флори-Хаггинса эффекты;
- впервые предложено уравнение расчета парного параметра взаимодействия в константном приближении;
- впервые введено понятие эффективных степеней полимеризации и коэффициентов соответствия, учитывающих отклонение реальных полимерных молекул от модельных;
- получены температурные зависимости парных параметров взаимодействия большого числа полимерных пар, основанные на термодинамическом анализе бинаодальных кривых;
- впервые выявлена линейная зависимость между энтальпийной и энтропийной составляющими парного параметра взаимодействия;
- на примере системы полистирол – циклогексан проведено сопоставление парных параметров взаимодействия, полученных из анализа бинаодальных кривых, с парными параметрами взаимодействия, определенными другими методами;
- впервые получено выражение для θ -температуры макромолекулы в любых средах, включающих в себя растворители, пластификаторы, олигомеры и полимеры.

Практическая значимость.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новых полимерных композиционных материалов в части прогнозирования совместности полимерных компонентов между собой и с низкомолекулярными компонентами.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на:

IV- XVIII Всероссийских конференциях “Структура и динамика молекулярных систем”, 1997-2007, Яльчик, Марий Эл; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии». 1997. Иваново; 6th European Symposium on Polymer Blends – ESPB’99, Mainz (Germany); XIV Международной конференции по химической термодинамике. 2002, Санкт-Петербург; 30th Annual Meeting of the Controlled Release Society, 2003, Glasgow, Scotland; Международной конференции «Физико-химический анализ жидких систем», 2003, Саратов; III Всероссийской научной конференции «Физико-химия переработки полимеров», 2006 Иваново; Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии», 2006, Москва; IV Всероссийской Каргинской конференции, 2007, Москва; Конференции «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» 2007, Карачарово; XV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. 2007, Черноголовка; X International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2007, Suzdal.

По теме диссертации опубликована 1 монография, 1 обзор, 28 оригинальных статей в реферируемых журналах и 23 тезиса докладов на отечественных и международных конференциях.

Связь работы с научными программами: Часть работы проводилась при поддержке Программ Президиума РАН (куратор программы академик В.А. Тартаковский), ОХНМ РАН (кураторы программ академик А.Р. Хохлов, академик С.М. Алдошин) и РФФИ (Руководитель грантов №№ 99-03-33466-а, 05-03-32491-а, 09-03-00479-а; исполнитель грантов №№ 96-03-33832-а, 97-03-32695-а, 02-03-32991-а, 08-03-00245-а)

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, приложений и списка цитируемой литературы (224 наименования).

Материалы диссертации изложены на 278 страницах, содержат 298 рисунков и 34 таблиц. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава. Теоретическое описание фазовых равновесий. В первой главе проанализировано современное состояние дел в области теоретического описания фазовых равновесий бинарных аморфных смесей, растворов и расплавов полимеров. Показано, что, несмотря на свою простоту, теория полимерных растворов Флори-Хаггинса, дающая аналитические выражения для концентрационных зависимостей свободной энергии смешения (1), (2), химических потенциалов компонентов (3), (4), в целом верно описывает фазовые равновесия.

Свободная энергия смешения Гиббса для системы полимер-растворитель имеет вид

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \varphi_1 \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \chi \varphi_1 \varphi_2, \quad (1)$$

а для системы полимер-полимер выглядит как полимер-полимер

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1 \ln(\varphi_1)}{r_1} + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \chi \varphi_1 \varphi_2. \quad (2)$$

Здесь φ_1 , φ_2 - объемные (мольные) доли компонентов, r_1 , r_2 - их степени полимеризации, χ - парный параметр взаимодействия (параметр Флори-Хаггинса).

Химические потенциалы компонентов имеют вид

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \varphi_2 + r_1 \chi \varphi_2^2 \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \mu_2}{RT} = \ln(\varphi_2) + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right) \varphi_1 + r_2 \chi \varphi_1^2. \quad (4)$$

Следует отметить, что в качестве параметров в уравнениях (1) – (4) используют только степени полимеризации компонентов и параметр Флори-Хаггинса (5) как характеристику взаимодействия компонентов между собой

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (5)$$

где $\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{1/2}$ - параметр растворимости компонента, ΔE_i - мольная энергия испарения, V_i - мольный объем.

В связи с этим теория полимерных растворов Флори-Хаггинса наиболее удобна для решения обратной термодинамической задачи – получения информации о межмолекулярном (межсегментном) взаимодействии, используя в качестве исходных расчетных данных температурные зависимости составов сосуществующих фаз.

Вторая глава. Количественная оценка неучтенных теорией Флори-Хаггинса эффектов при смешении компонентов.

Для термодинамического анализа аморфного расслоения в полимерных системах необходимо оценить влияние неучтенных теорией полимерных растворов Флори-Хаггинса вкладов в свободную энергию смешения, связанных с разницей в объемах смешиваемых компонентов, изменением объема смеси при смешении, зависимости энтальпии смешения от длины макромолекулярной цепи, присутствующих в реальных системах полимер-растворитель и полимер-полимер и влияющих на положение пограничных кривых и критических точек в температурно-концентрационном поле диаграмм фазового состояния.

Экспериментальные исследования изменения объема при смешении компонентов, выполненные статическими и динамическими методами, на

примере систем полимер-пластификатор, полимер-олигомер и полимер-полимер показали, что этот эффект отсутствует или крайне незначителен.

2.1. *Зависимость энтальпии смешения от длины макромолекулярной цепи.* Энтальпия смешения в уравнении свободной энергии смешения Гиббса определяется как произведение энергии единичного контакта между разнородными сегментами (сегментом полимера и молекулой растворителя) ($\Delta\omega_{12}$) на число (или долю) этих контактов P_{12} (p_{12})

$$\frac{\Delta H_m}{RT} = \chi P_{12} = \chi \phi_1 \phi_2. \quad (6)$$

Произведение концентраций компонентов, характеризующее долю межмолекулярных контактов сегмент полимера – молекула растворителя (типа 1-2) или сегмент полимера 1 – сегмент полимера 2, получено из анализа числа контактов смеси двух низкомолекулярных жидкостей. Очевидно, что наличие связанных в единую полимерную цепь сегментов уменьшает возможное число контактов «типа 1-2», что должно приводить к уменьшению энтальпии смешения.

В низкомолекулярном растворе к образованию контактов между молекулами разного сорта способны все z (координационное число) связей компонента. В полимерных системах появляется еще один тип контактов - это межсегментные внутримолекулярные контакты. К ним относятся, во-первых, химические связи, образующие полимерную цепь. Во-вторых, физические контакты между несоседними сегментами одной и той же макромолекулярной цепи, которые зависят только от длины полимерной молекулы. У сегментов полимера, по отмеченным выше причинам, свободны C_2z межмолекулярных контактов ($C_2 \leq 1$). Параметр C_2 имеет физический смысл доли контактов, принимающих участие в образовании раствора, индекс 2 присвоен для того, чтобы подчеркнуть принадлежность параметра полимерному компоненту.

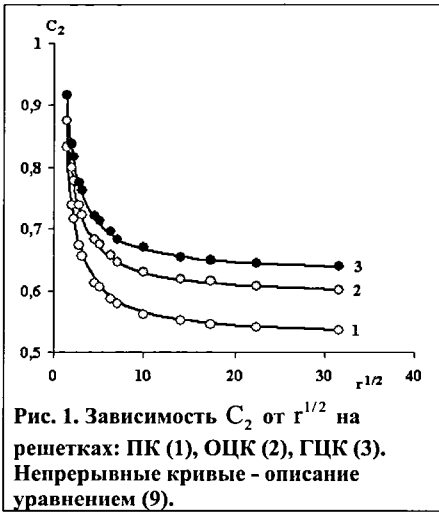
Проведенный в диссертации анализ приводит к следующему выражению для доли межмолекулярных контактов типа 1-2

$$P_{12} = \frac{C_2 \phi_1 \phi_2}{\phi_1 + C_2 \phi_2} \quad (7)$$

и, соответственно, энтальпии смешения раствора полимера

$$\frac{\Delta H_m}{RT} = \chi \frac{C_2 \phi_1 \phi_2}{\phi_1 + C_2 \phi_2}. \quad (8)$$

Для определения конкретных зависимостей доли контактов, принимающих участие в образовании раствора от молекулярной массы и координационного числа проводили моделирование структуры одиночной макромолекулы на кубических (ПК, $z=6$; ОЦК, $z=8$; ГЦК, $z=12$) решетках бесконечного размера. Исходным состоянием было состояние клубка, заданного алгоритмом случайных блужданий. Приведение к равновесному состоянию проводили по известному алгоритму Метрополиса. Число



«рептаций» одиночной молекулы равнялось утроенной степени полимеризации макромолекулы. Степень полимеризации изменялась от 2 до 1000. Усреднение проводилось по 10000 реализаций

Наряду с этим проводили определение концентрационных зависимостей долей межмолекулярных контактов на тех же кубических решетках размером $(L \times L \times L) 20 \times 20 \times 20$ в периодических границах.

Раствор линейных макромолекул заданной длины (до $g_2 = 200$) моделировали следующим способом. Первоначально полагали всю решетку заполненной растворителем. Случайным образом выбирали не занятый полимером узел решетки. Дальнейшее построение проходило в соответствии с алгоритмом случайных блужданий до достижения заданной длины макромолекулы.

После того, как была сформирована система с необходимой концентрацией компонентов, макромолекулы начинали «рептировать» по тому же алгоритму Метрополиса. Моделирование полимерного раствора проводили до концентрации 70% полимерного компонента с шагом 2.5%. Усреднение проводилось по 10000 реализаций.

В диссертации показано, что в сформированных таким образом системах величины среднего радиуса инерции макромолекулы (R_g) для исследованных решеток линейно зависят от $r^{1/2}$, как это и предсказывает теоретический анализ¹.

Обработка массива значений, полученных численным моделированием, позволила с удовлетворительной точностью (рис. 1) описать зависимость C_2 от степени полимеризации макромолекулы и координационного числа системы следующим аппроксимационным выражением:

Для систем с неизвестным координационным числом рекомендуется принимать $z = 10$. В этом случае аппроксимационное выражение (9) принимает вид:

$$C_2 = 1 - \frac{1}{z} - \frac{\sqrt{r} - \sqrt{2}}{z\sqrt{r}} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{z}{10} \right)^2 + \frac{4}{3} \right]. \quad (9)$$

Для систем с неизвестным координационным числом рекомендуется принимать $z = 10$. В этом случае аппроксимационное выражение (9) принимает вид:

¹ Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

$$C_2 = 0.9 - 0.28 \frac{(\sqrt{r} - \sqrt{2})}{\sqrt{r}}. \quad (10)$$

Для полимерных молекул бесконечно большой степени полимеризации параметр C_2 становится константой и для $z = 10$ равен 0.617.

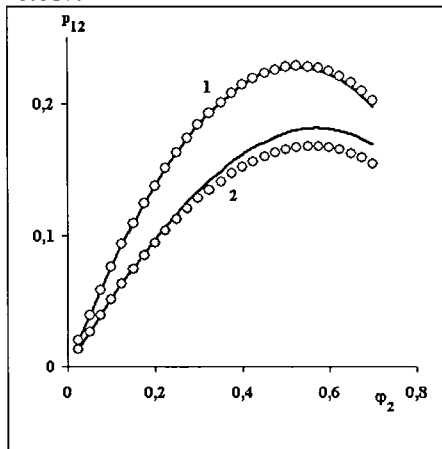


Рис. 2. Зависимость p_{12} от ϕ_2 на ПК решетке для $r = 2$ (1) и $r = 200$ (2). Точки - результат численного моделирования, непрерывные кривые - описание уравнением (7).

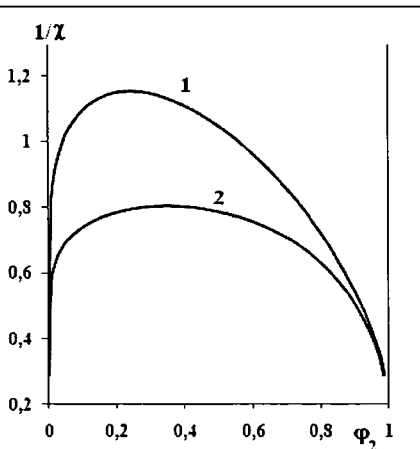


Рис. 3. Диаграммы аморфного расщепления полимерного раствора ($r_1 = 1$, $r_2 = 10$), рассчитанные по уравнениям Флори-Хаггинса (1) и (12) (2).

Все полученные значения p_{12} располагаются ниже кривой регулярного раствора. Отклонение от регулярного раствора возрастает по мере увеличения степени полимеризации полимера. Уравнение (7) в целом правильно описывает зависимость $p_{12}(\phi_2)$, хотя и дает несколько завышенные значения при высоких концентрациях полимерного компонента (рис. 2).

Подобный подход можно распространить и на смеси двух полимеров. В этом случае в уравнениях, подобных уравнению (8), должны присутствовать параметры C_1 и C_2 , характеризующие макромолекулы каждого компонента.

$$\frac{\Delta H_m}{kT} = \chi \frac{C_1 C_2 \phi_1 \phi_2}{C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2}. \quad (11)$$

В диссертации показано, что вид концентрационной зависимости энтальпии смешения, задаваемой уравнением (8), совпадает с аналогичными зависимостями, определенными экспериментально.

Учет зависимости доли межмолекулярных контактов от длины макромолекулярной цепи приводит к новому, более сложному, выражению для свободной энергии смешения полимерной пары в виде

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1 \ln(\varphi_1)}{r_1} + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \chi \frac{C_1 \varphi_1 C_2 \varphi_2}{C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2}. \quad (12)$$

На рис. 3 показаны диаграммы аморфного расслоения полимерного раствора, рассчитанные по уравнениям (2) и (12). Видно, что учет зависимости доли межмолекулярных контактов от длины макромолекулярной цепи приводит к значительным изменениям в диаграммах. Аморфное расслоение наступает при больших значениях параметра Флори-Хаггинса, т.е. при меньших температурах. Критическая концентрация смещается в сторону низкомолекулярного компонента, но с меньшей интенсивностью, чем это предсказывает теория. Кроме того, критическая температура имеет меньшие значения.

2.2. *Зависимость энтропии смешения от энергии межмолекулярного взаимодействия.* В изобарно-изотермических условиях, с учетом постоянства объема, свободная энергия Гиббса тождественна свободной энергии Гельмгольца ($\Delta G = \Delta F = -kT \ln \left\{ \sum \left[g_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right) \right] \right\}$). Для расчета свободной энергии методом Монте-Карло на плоских квадратных решетках размером ($L \times L$) 20×20 , 40×40 , 100×100 с координационными числами $z = 4, 6, 8, 10, 12$, для низкомолекулярных и кубических (ПК, ОЦК и ГЦК) решетках размером ($L \times L \times L$) $20 \times 20 \times 20$, для полимерных растворов в периодических границах были определены функции распределения долей $\frac{g_i}{W}$ микросостояний от числа контактов 1-2 в системе p_i .

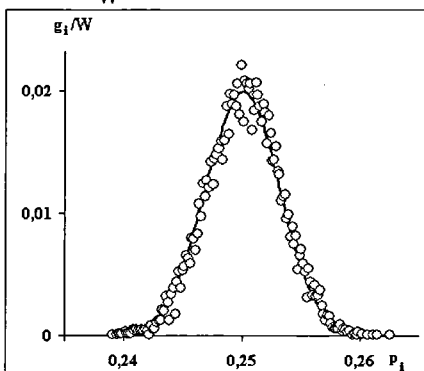


Рис. 4. Распределение g_i/W в зависимости от относительного числа связей для $L \times L = 40 \times 40$, $z = 8$, $\varphi_2 = 0.5$.

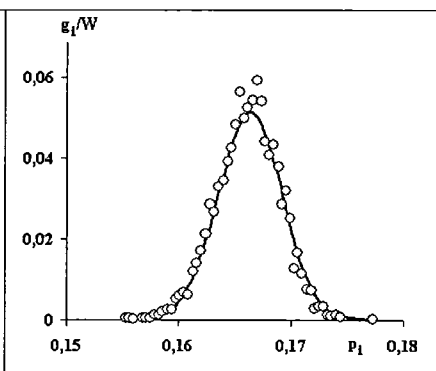


Рис. 5. Распределение g_i/W в зависимости от относительного числа связей для решетки размером $20 \times 20 \times 20$, $z = 6$, $r = 100$, $\varphi_2 = 0.5$.

В качестве примеров на рис. 4, 5 показаны полученные численным моделированием функции распределения для низкомолекулярного и полимерного растворов. Все они имеют вид Гауссовых функций распределения.

Знание функции распределения $g_i/W(p_i)$ позволило для каждой концентрации компонентов в растворе задать различные энергии взаимодействия и получить массив значений свободных энергий смешения Гиббса (Гельмгольца). Обработка этого массива позволила получить аппроксимационные зависимости свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения для раствора двух низкомолекулярных жидкостей в виде

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{\Delta F_m}{kT} = \varphi_1 \ln(\varphi_1) + \varphi_2 \ln(\varphi_2) + \chi\varphi_1\varphi_2 - \frac{(\chi\varphi_1\varphi_2)^2}{z}. \quad (13)$$

$$\frac{\Delta H_m}{kT} = \frac{\Delta U_m}{kT} = \chi\varphi_1\varphi_2 - \frac{2(\chi\varphi_1\varphi_2)^2}{z}. \quad (14)$$

$$\frac{\Delta S_m}{k} = -\varphi_1 \ln(\varphi_1) - \varphi_2 \ln(\varphi_2) - \frac{(\chi\varphi_1\varphi_2)^2}{z}. \quad (15)$$

Аппроксимационные зависимости, наилучшим образом описывающие результаты расчетов свободной энергии смешения для растворов полимеров:

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{\Delta F_m}{kT} = \varphi_1 \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{r} \ln(\varphi_2) + \chi p_{12} - \frac{(\chi p_{12})^2}{z}. \quad (16)$$

$$\frac{\Delta H_m}{kT} = \frac{\Delta U_m}{kT} = \chi p_{12} - \frac{2(\chi p_{12})^2}{z}, \quad (17)$$

$$\frac{\Delta S_m}{k} = -\varphi_1 \ln(\varphi_1) - \frac{\varphi_2}{r} \ln(\varphi_2) - \frac{(\chi p_{12})^2}{z}. \quad (18)$$

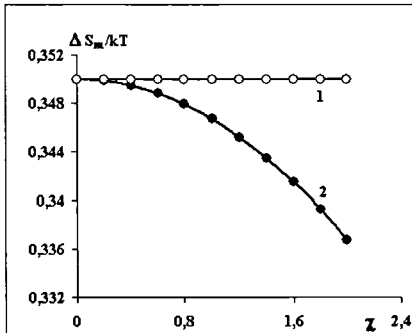


Рис. 6. Зависимость $\frac{\Delta S_m}{k}$ от χ для $z=12$, $r=100$, $\varphi_1 = 0.5$. 1- теория Флори-Хаггинса, 2 - уравнение (18).

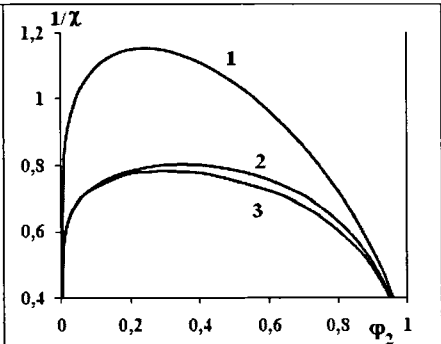


Рис. 7. Диаграммы аморфного расслоения полимерного раствора ($r_1 = 1$, $r_2 = 10$), рассчитанные по уравнениям (1) (1), (12) (2) и (16) (3).

Для полимер-полимерных систем зависимость свободной энергии смешения имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{\Delta F_m}{kT} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln(\varphi_2) + \chi p_{12} - \frac{(\chi p_{12})^2}{z}, \quad (19)$$

$$\text{где } p_{12} = \frac{C_1 C_2 \varphi_1 \varphi_2}{C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2}.$$

Принципиальным отличием полученных зависимостей от теории Флори-Хаггинса является то, что энтропия смешения зависит от энергии взаимодействия (рис. 6) между компонентами раствора. Для полимерного раствора, так же как и для раствора двух низкомолекулярных веществ с ухудшением взаимодействия между сегментами полимера и молекулами растворителя энтропия смешения уменьшается. Значительных изменений энтропии смешения удастся достичь только при очень высоких значениях парного параметра взаимодействия.

Кроме того, уравнение (17) показывает более сложную, не линейную, зависимость энтальпии смешения от температуры. Зависимости (17) и (18) позволяют сделать вывод о том, что энтропия и энтальпия смешения связаны друг с другом и не являются независимыми одна от другой. Каждый из вкладов в свободную энергию смешения зависит от энергии межмолекулярного (межсегментного) взаимодействия.

Рассчитанные на основании уравнения (16) диаграммы фазового состояния бинарного полимерного раствора представлены на рис. 7. Можно видеть, что учет изменения числа контактов при изменении энергии взаимодействия между компонентами не приводит к существенному изменению бинодальной кривой, полученной обработкой уравнения (12).

Значительное усложнение уравнения (16) не приводит к значительному улучшению описания аморфного расслоения в полимерных системах. Уменьшение энтропии смешения при увеличении энергии межмолекулярного взаимодействия (16), (19) незначительно и им можно пренебречь.

Сравнение уравнений (16) и (1) показывает, что параметр Флори-Хаггинса, классической теории полимерных растворов, имеет вид

$$\chi_{FH} = \chi \frac{C_1 C_2}{C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2} - \frac{\chi^2}{z} \frac{C_1^2 C_2^2}{(C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2)^2} \varphi_1 \varphi_2, \quad (20)$$

где χ определяется через параметры растворимости компонентов. Уравнение (20) показывает, что, при линейной зависимости χ от обратной температуры, χ_{FH} описывается более сложной, квадратичной, зависимостью от $1/T$.

2.3. Различия в мольных объемах смешиваемых компонентов. Поскольку аналитическое решение комбинаториальной задачи с различными объемами компонентов неизвестно, эту задачу решали прямым подсчетом всех возможных перестановок на плоской решетке размером $L \times L$ N элементов размером $\beta \times \beta$. β изменяли от 2 до 5, L

изменяли в интервале от 3β до 5β . В диссертации подробно описан алгоритм расчета для конечных решеток и экстраполяции полученных данных к решеткам бесконечного размера.

В результате обработки массива полученных данных было получено простое аппроксимационное выражение, в первом приближении описывающее комбинаторную энтропию смешения для систем, с различающимися по мольному объему компонентами (рис. 8).

$$\frac{\Delta S_{\text{комб.г}}}{RT} = - \left[\frac{\varphi_1}{\beta^{1/2}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{\beta^{3/4}} \ln(\varphi_2) \right] \quad (21)$$

Видно, что зависимость комбинаторной энтропии смешения от отношения мольных объемов велика. Помимо общего уменьшения энтропии с ростом различия в объемах смешиваемых компонентов, смещается и положение максимума функции в сторону более объемного компонента, т.е. функция становится несимметричной. Кроме того существенно, что разница в мольных объемах сказывается не только на парциальной энтропии большего по объему компонента, но также и меньшего.

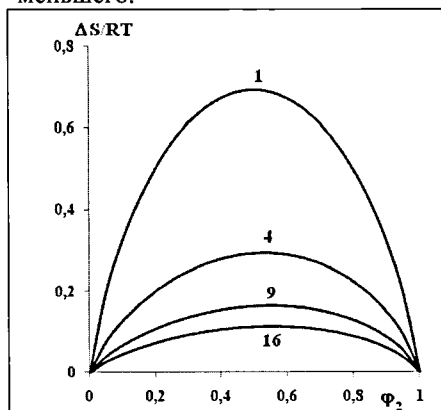


Рис. 8. Комбинаторная энтропия смешения бинарной системы с элементами, различающимися по объему. Цифры у кривых соответствуют отношению мольных объемов.

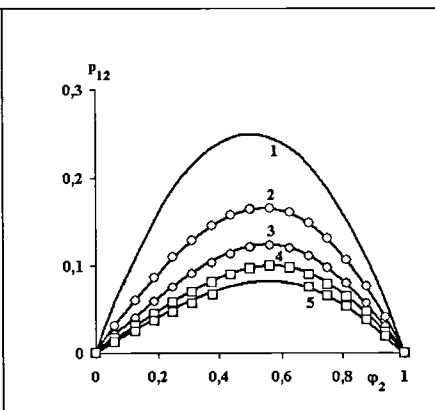


Рис. 9. Концентрационная зависимость доли межмолекулярных контактов типа «1 - 2». Отношения мольных объемов: 1 (1), 4 (2), 9 (3), 16 (4), 25 (5).

Уравнение (21) легко распространяется на энтропию смешения двух полимерных компонентов.

$$\frac{\Delta S_{\text{комб.г}}}{RT} = - \left[\frac{\varphi_1}{r_1 \beta^{1/2}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{r_2 \beta^{3/4}} \ln(\varphi_2) \right] \quad (22)$$

Обработка полученных данных позволила получить аппроксимационное выражение, описывающее концентрационную

зависимость доли межмолекулярных контактов типа «1-2» (рис. 9), учитывающую отношение мольных объемов сегментов.

$$p_{12} = \frac{C_{2\beta}\varphi_1\varphi_2}{\varphi_1 + C_{2\beta}\varphi_2}, \quad (23)$$

где $C_{2\beta} = \frac{3}{2\beta^{1/2} + 1}$.

Таким образом, уравнение для свободной энергии смешения двух низкомолекулярных компонентов с учетом уравнений (22) и (23) принимает вид

$$\frac{\Delta G_r}{RT} = \frac{\varphi_1}{\beta^{1/2}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{\beta^{3/4}} \ln(\varphi_2) + \chi \frac{C_{2\beta}\varphi_1\varphi_2}{\varphi_1 + C_{2\beta}\varphi_2}. \quad (24)$$

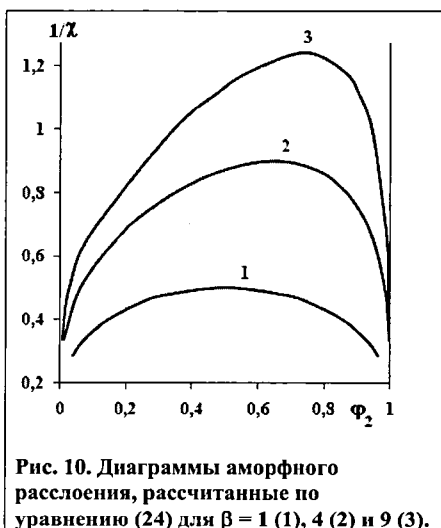


Рис. 10. Диаграммы аморфного расслоения, рассчитанные по уравнению (24) для $\beta = 1$ (1), 4 (2) и 9 (3).

Анализ уравнения (24) позволяет получить диаграммы аморфного расслоения для различных отношений объемов смешиваемых компонентов (рис. 10). Видно, что с ростом отношения объемов компонентов аморфное расслоение наступает при больших параметрах Флори-Хаггинса, т.е. при меньших температурах. Существенно, что критическая концентрация смещается в сторону большего по объему компонента. Следует напомнить, что смешение растворителя с полимером различных степеней полимеризации приводит к смещению критической концентрации в сторону

низкомолекулярного компонента.

Механическое объединение уравнений (12) и (24) в уравнение типа

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{r_1\beta^{1/2}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{r_2\chi^{3/4}} \ln(\varphi_2) + \chi \frac{C_1C_2C_{2\beta}\varphi_1\varphi_2}{C_1\varphi_1 + C_2C_{2\beta}\varphi_2} \quad (25)$$

не приводит к желаемым результатам. Расчеты показали, что и это более сложное, по сравнению с базовым, уравнение не лучше описывает известную совокупность экспериментальных данных. Вероятно, здесь, так же как и для других улучшений теории полимерных растворов, более точно описывая какие-то отдельные элементы межмолекулярного и

межсегментного взаимодействия, мы нарушаем взаимную компенсацию ошибок, о которой говорил Моравец².

Таким образом, среди неучтенных теорией эффектов максимальное влияние на свободную энергию смещения имеют отклонение числа межмолекулярных контактов полимерного раствора от его низкомолекулярного аналога и различие в объемах сегментов смешиваемых компонентов. Эти эффекты, очевидно, приводят к максимальным различиям между теоретическими оценками и экспериментальными данными о положении бинадальных кривых в температурно-концентрационном поле.

Третья глава. Методики термодинамического анализа бинадалей.

3.1. *Способы нахождения критической точки.* В основе предлагаемой методики лежит экспериментальный факт, согласно которому «диаметр Алексева» - температурная зависимость средних точек конод пересекает бинадаль в критической точке (рис. 11). Для определения положения критической точки предложено: диаметр Алексева представлять в виде линейной зависимости

$$T = a_1 \varphi_{2A} + a_0, \quad (26)$$

а бинадальную кривую описывать квадратичной зависимостью

$$T = a_2 (\varphi_2 - \varphi_{2A})^2 + T_{\text{крит}}. \quad (27)$$

Здесь a_1 , a_0 - коэффициенты линейной зависимости, φ_{2A} - концентрация середины коноды ($\varphi_{2A} = \frac{\varphi_2' + \varphi_2''}{2}$), a_2 - эмпирический коэффициент, $T_{\text{крит}}$ - критическая температура. Перестроение бинадальных кривых относительно «диаметра Алексева» так, как это показано на рис. 11б позволяет получить симметричную относительно ординаты функцию.

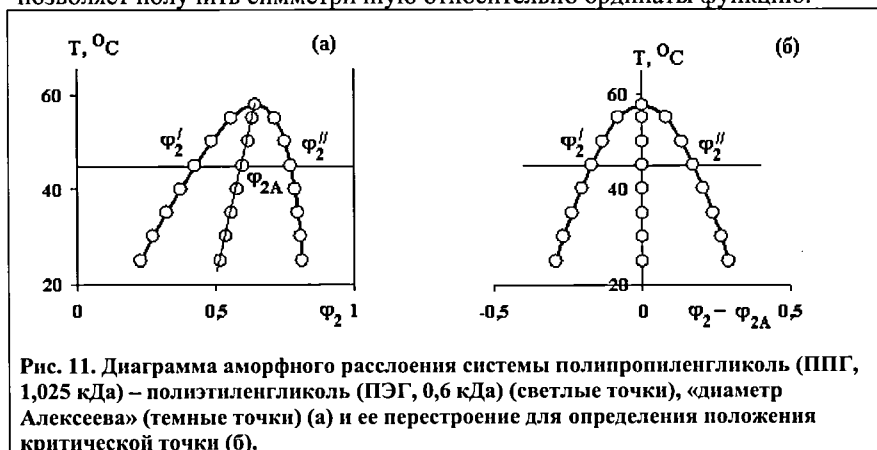


Рис. 11. Диаграмма аморфного расслоения системы полипропиленгликоль (ППГ, 1,025 кДа) – полиэтиленгликоль (ПЭГ, 0,6 кДа) (светлые точки), «диаметр Алексева» (темные точки) (а) и ее перестроение для определения положения критической точки (б).

² Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М: Мир, 1967.

Обработка экспериментальных данных с помощью уравнения (27) позволяет определить критическую температуру. В связи с тем, что «диаметр Алексева» пересекает бинадальную кривую в критической точке ($\varphi_{2A} = \varphi_{2, \text{крит}}$), подстановка значения $T_{\text{крит}}$ в уравнение (26), дает возможность определить критическую концентрацию

$$\varphi_{2, \text{крит}} = \frac{T_{\text{крит}} - a_0}{a_1}. \quad (28)$$

На рис. 12, 13 на примере системы ППГ – ПЭГ показаны корреляции критических температур и критических концентраций, определенных экспериментально и экстраполированных по описанному выше алгоритму. Видно, что оба параметра критической точки достаточно хорошо совпадают между собой.

Численным моделированием показано, что экстраполяционное определение положения критических точек возможно при условиях: $T/VKTP > 0.8$ и $\varphi_{2A} > 0,1$.

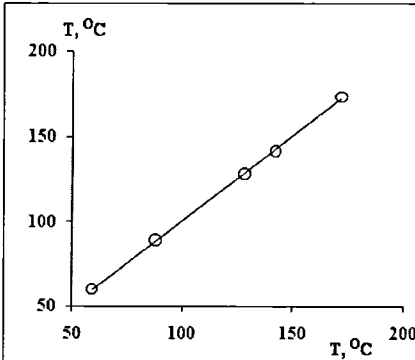


Рис. 12. Критические температуры диаграмм аморфного расслоения системы ППГ - ПЭГ, определенные экспериментально (абсцисса) и экстраполированные (ордината).

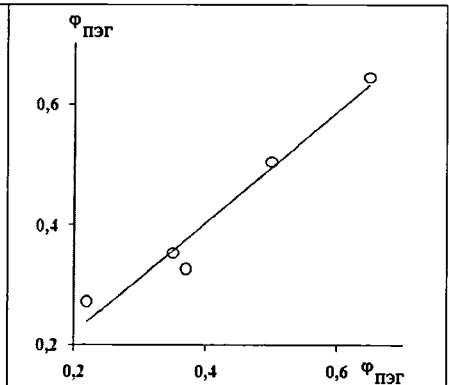


Рис. 13. Критические концентрации диаграмм аморфного расслоения системы ППГ - ПЭГ, определенные экспериментально (абсцисса) и экстраполированные (ордината).

3.2. Методика определения парного параметра взаимодействия.

Условием сосуществования фаз в многофазной системе является равенство химических потенциалов компонентов в каждой из фаз (29).

$$\Delta\mu_i' = \Delta\mu_i''. \quad (29)$$

Решение уравнений (29), (3) и (4) относительно единственной неизвестной χ приводит к выражениям:

$$\chi \equiv \chi_1 = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1''}{\varphi_1'}\right) + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)(\varphi_2'' - \varphi_2')}{(\varphi_2')^2 - (\varphi_2'')^2} \quad (30)$$

и

$$\chi \equiv \chi_2 = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_2''}{\varphi_2'}\right) + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)(\varphi_1'' - \varphi_1')}{(\varphi_1')^2 - (\varphi_1'')^2} \quad (31)$$

Здесь χ_1 и χ_2 – параметры Флори-Хаггинса, рассчитанные из равенства химических потенциалов 1 и 2 компонентов в сосуществующих фазах соответственно, φ_2' , φ_2'' составы сосуществующих фаз (концентрации компонента 2 в первой и второй фазе соответственно).

Расчет параметров Флори-Хаггинса для полимер-полимерных систем в рамках описанных выше уравнений выполнен на примере системы ПЭ – ПДМС³ (рис. 14). На рис. 15 показаны температурные зависимости параметра Флори-Хаггинса, полученные по уравнениям (30) и (31). Видно, что вдали от критической точки рассчитанные величины парных параметров взаимодействия значительно различаются между собой. Чем ближе температура смеси к ВКТР, тем меньше расхождение между χ_1 и χ_2 .

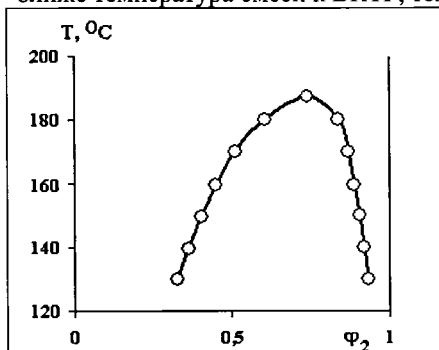


Рис. 14. Диаграмма фазового состояния системы ПЭ (5 кДа) – ПДМС (0,31 кДа).

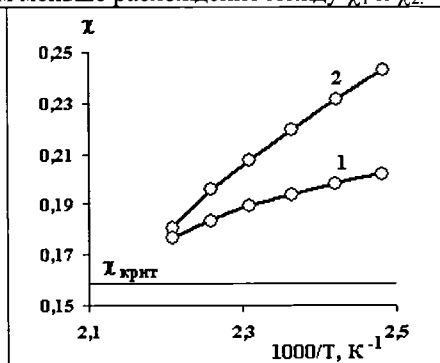


Рис. 15. Зависимость парного параметра взаимодействия от обратной температуры, рассчитанная по уравнениям (30) (1) и (31) (2).

На рис. 16 показаны результаты решения прямой задачи – определения составов сосуществующих фаз – по температурным зависимостям парных параметров взаимодействия, показанных на рис. 15. Видно, что в обоих случаях решение прямой задачи неудовлетворительное.

³ Авдеев Н.Н. Дис...канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1990.

Расхождение между рассчитанными и экспериментально определенными бинодальными концентрациями достигает 10 – 15 %. Вид бинодальной кривой не воспроизводится.

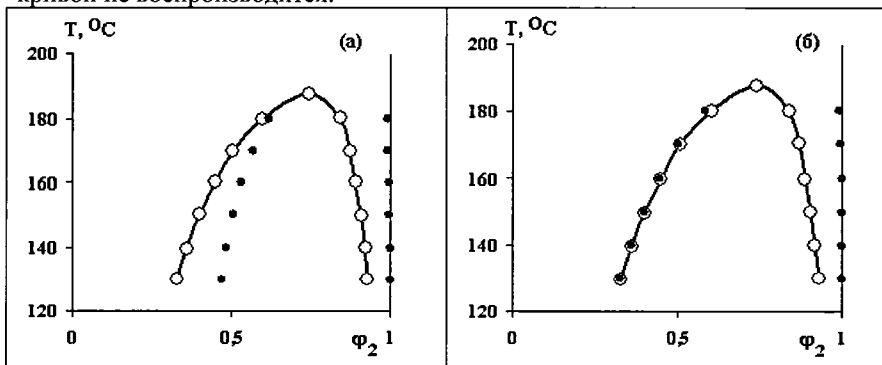


Рис. 16. Фрагмент экспериментальной бинодальной кривой ПЭ – ПДМС, представленной на рис. 14, (светлые точки) и расчетные значения бинодалей (темные точки) по значениям χ , полученным по уравнениям (30) (а) и (31) (б).

Такое различие в значениях парных параметров взаимодействия (рис. 15) трактовалось исследователями как наличие концентрационной зависимости χ . И развитие теории полимерных растворов Флори-Хаггинса пошло в эту сторону⁴. Однако, введение концентрационной зависимости парного параметра взаимодействия не позволяет получать простые аналитические выражения для критической точки и спинодальной кривой.

Более предпочтительным, с нашей точки зрения, является константное приближение парного параметра взаимодействия, определяемого по уравнению

$$\chi = \frac{\frac{\ln\left(\frac{\phi_1''}{\phi_1'}\right)}{r_1} - \frac{\ln\left(\frac{\phi_2''}{\phi_2'}\right)}{r_2}}{2(\phi_2'' - \phi_2')} \quad (32)$$

Оно получено совместным решением уравнений (3), (4), (29) – (31).

Результаты расчета температурной зависимости χ по уравнению (32) показаны на рис. 17. Там же для сравнения показаны результаты расчетов по уравнениям (30) и (31). Видно, что значения параметра Флори-Хаггинса, рассчитанные по уравнению (32), занимают промежуточное, но не среднее положение, сохраняя вид температурной зависимости.

Проверочное решение прямой задачи (рис. 18) не приводит к желаемому результату. Полученные из расчета бинодальные кривые значительно отличаются от экспериментально определенных.

⁴ Polymer Thermodynamics. S Enders & B.A. Wolf Eds, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011.

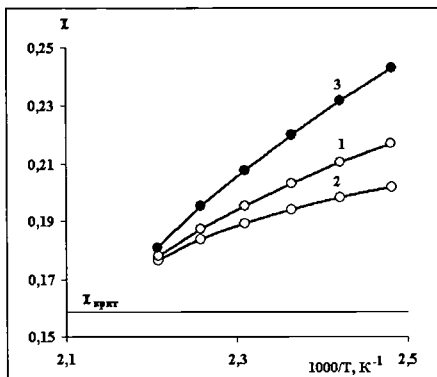


Рис. 17. Зависимость парного параметра взаимодействия от обратной температуры, рассчитанная по уравнениям (32) (1), (30) (2) и (31) (3).

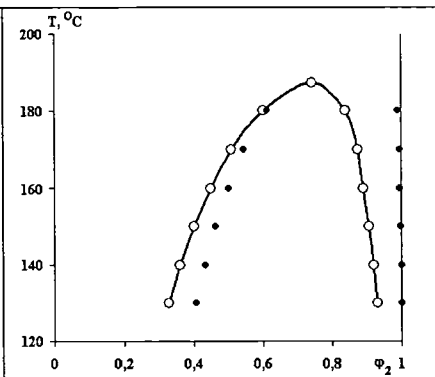


Рис. 18. Фрагмент экспериментальной бинальной кривой ПЭ – ПДМС, представленной на рис. 14, (светлые точки) и расчетные значения бинадалей (темные точки) по значениям χ , полученным по уравнению (32).

В работе предложен новый подход к корректному решению прямой задачи с использованием параметра Флори-Хаггинса в виде (32), который связан с введением понятия «эффективные степени полимеризации». Под эффективными степенями полимеризации ($r_{i,eff}$) мы понимаем степени полимеризации полимерных компонентов соответствующих теоретическим предпосылкам теории Флори-Хаггинса-Скотта, позволяющие точно решить прямую задачу термодинамического анализа.

По формальной аналогии с понятиями «активность» и «коэффициент активности», описывающими отклонения в поведении реальных растворов от идеальных, истинные и эффективные степени полимеризации связаны между собой коэффициентами соответствия

$$r_{1,eff} = \gamma_1 r_1 \text{ и } r_{2,eff} = \gamma_2 r_2, \quad (33)$$

где γ_i - коэффициент соответствия i -того компонента.

В этом случае выражения концентрационных зависимостей химических потенциалов компонентов и свободной энергии смешения (1) - (4) и парного параметра взаимодействия (32) остаются без изменений. Единственное отличие состоит в замене степеней полимеризации компонентов на их эффективные значения. Это позволяет, во-первых, в полном объеме использовать выводы теории полимерных растворов и, во-вторых, отказаться от понятия «объем сравнения», используемого в теории Флори-Хаггинса-Скотта.

В работе предложены аналитические уравнения (34) и (35) для расчета эффективных степеней полимеризации по составам сосуществующих фаз и парному параметру взаимодействия, рассчитываемому по уравнению (32).

$$r_{1,\text{eff}} = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right)\ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right) + (\varphi_1' - \varphi_1'')\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) + (\varphi_2' - \varphi_2'')\ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right)}{\chi(\varphi_2' - \varphi_2'')\left[(\varphi_1' + \varphi_2'')\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_2''}\right) - 2(\varphi_2' - \varphi_2'')\right]} \quad (34)$$

$$r_{2,\text{eff}} = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right)\ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right) + (\varphi_1' - \varphi_1'')\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) + (\varphi_2' - \varphi_2'')\ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right)}{\chi(\varphi_1' - \varphi_1'')\left[(\varphi_1' + \varphi_1'')\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) - 2(\varphi_1' - \varphi_1'')\right]} \quad (35)$$

Таким образом, алгоритм обработки экспериментальных данных заключается в расчете парных параметров взаимодействия по уравнению (32), определении эффективных степеней полимеризации по уравнениям (34) и (35), расчете концентрационной зависимости свободной энергии смешения и определении положения бинадальных кривых. Этот расчет может быть использован для прогнозирования отсутствующих фрагментов бинадальных кривых в области высоких и низких температур.

К эффективным степеням полимеризации и коэффициентам соответствия можно относиться или как к подгоночным параметрам, или как к характеристикам, описывающим отклонение реальных полимерных молекул в смеси от их теоретических образов. Мы будем относиться к ним как к мере отклонения степеней полимеризации реальных полимеров от их теоретических (идеальных) аналогов, не углубляясь в теоретический анализ.

3.3. *Анализ температурной зависимости параметра Флори-Хаггинса.* Показано, что большинство температурных зависимостей χ , полученных в этой работе, не являются линейными. На рис. 19 в качестве примера показана зависимость $\chi(1/T)$ и ее описание различными

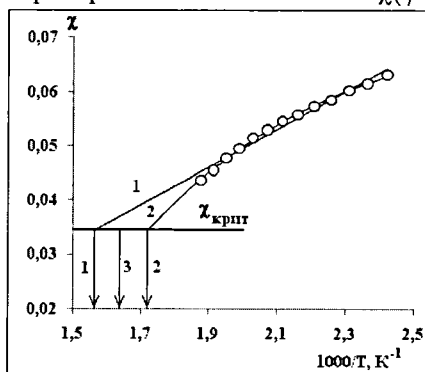


Рис. 19. Температурная зависимость парного параметра взаимодействия системы ПС (3,57) – ПБ (6,65) (точки) и ее описание линейной (1) и типа (36) (2) аппроксимационной зависимостью. Стрелками показано положение критической температуры. 3 – графическая экстраполяция.

аппроксимационными моделями: линейной и более сложной зависимостью⁵

$$\chi = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 T, \quad (36)$$

где a_0 , a_1 , a_2 - эмпирические константы, которые определяются методом наименьших квадратов. Можно видеть, что уравнение (36) значительно лучше описывает температурную зависимость χ и предсказывает меньшую по величине верхнюю критическую температуру растворения.

Нелинейная температурная зависимость парного параметра взаимодействия позволяет представить ее в виде, аналогичном представлениям Флори, и получить температурные зависимости энтальпийной и энтропийной составляющих параметра Флори-Хаггинса.

$$\chi = \chi_H(T) + \chi_S(T) = \frac{k_H(T)}{T} + \chi_S(T). \quad (37)$$

На рис. 20, 21 в качестве примера показаны зависимости $k_H(1/T)$ и $\chi_S(1/T)$, полученные численным дифференцированием данных, показанных на рис. 19. Существенным выводом из этих графиков является то, что с ростом температуры составляющие парного параметра взаимодействия не являются постоянными, увеличивается энтальпийная составляющая и уменьшается энтропийная. Кроме того, следует заметить, что обе температурные зависимости (и $k_H(1/T)$ и $\chi_S(1/T)$) монотонны, с учетом ошибок численного дифференцирования.

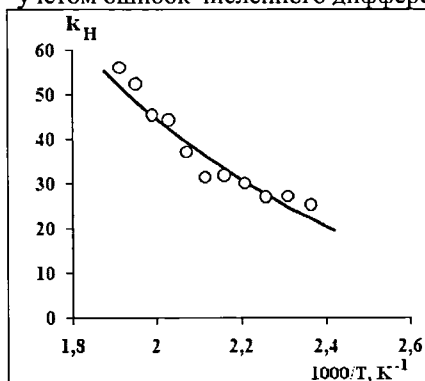


Рис. 20. Зависимость k_H от обратной температуры для зависимости, показанной на рис. 19.

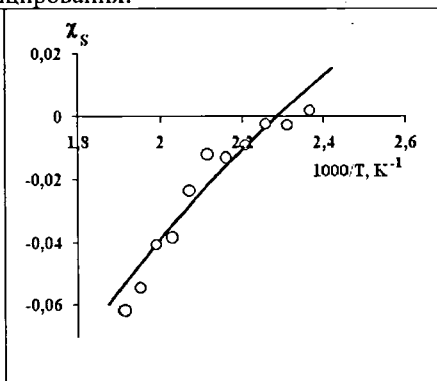


Рис. 21. Зависимость χ_S от обратной температуры для зависимости, показанной на рис. 19.

3.4. *Компенсационный эффект.* Нами впервые отмечено наличие компенсационного эффекта между температурным коэффициентом энтальпийной составляющей парного параметра взаимодействия и его

⁵ Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд. СГУ. 1995.

энтропийной составляющей (рис. 22). Корреляционная зависимость может быть представлена в виде

$$\chi_s(T) = Ak_H(T) + \chi_{s,0} \quad (38)$$

На ней имеются две особенные точки. Первая, это $\chi_{s,0}$ - энтропийная составляющая парного параметра взаимодействия при нулевой энтальпийной составляющей, т.е. отклонение энтропии смешения от комбинаториальной в случае, когда в системе отсутствует преимущественное взаимодействие между сегментами. Вторая точка, это $k_{H,0} = -\frac{\chi_{s,0}}{A}$ - определяющая энтальпийную составляющую χ , которой достаточно для компенсации его некомбинаториальной энтропийной составляющей.

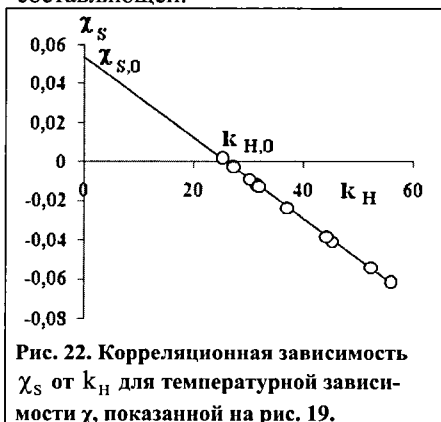


Рис. 22. Корреляционная зависимость χ_s от k_H для температурной зависимости χ , показанной на рис. 19.

На рис. 22 показана корреляционная зависимость между k_H и χ_s и ее линейная аппроксимация. Забегая вперед, скажем, что для всех исследованных систем, как с гомополимерами, так и с сополимерами, линейная корреляция между k_H и χ_s выполняется с очень хорошей точностью. Можно предположить, что такой вид зависимости является неочевидным следствием температурной зависимости

парного параметра взаимодействия. В то же время линейная компенсационная зависимость не следует из температурной зависимости парного параметра взаимодействия вида (37).

Очевидно, что эти термодинамические параметры ($k_{H,0}$ и $\chi_{s,0}$), а также угол наклона A ($A = -\frac{\chi_{s,0}}{k_{H,0}}$) зависимости рис. 22 конкретной

полимер-полимерной системы должны, с одной стороны, быть связаны с общими характеристиками смешиваемых компонентов, а, с другой стороны, нести информацию об этой конкретной системе.

Таким образом, предложенные методики обработки бинальных кривых, характеризующих аморфное расслоение полимер-полимерных систем, позволяют определить параметры критической точки, оценить концентрационную зависимость χ , получить температурную зависимость параметра Флори-Хаггинса, его энтальпийную и энтропийную составляющие.

Обращаем внимание на то, что точность экспериментального определения бинальных концентраций, как правило, не меньше 5%.

Анализ показывает, что при такой ошибке ошибка расчета парных параметров взаимодействия составляет $15 \pm 20\%$. Этот факт необходимо учитывать при решении вопроса о сопоставлении термодинамических параметров, полученных различными методами.

3.5. Сравнительные данные по термодинамике смешения растворов полимеров, полученные разными методами. Очевидно, что параметры Флори-Хаггинса, полученные из анализа бинадальных кривых необходимо сравнить с аналогичными характеристиками, полученными другими методами.

Воспользуемся накопленным экспериментальным материалом для системы полистирол – циклогексан. Растворы полистирола в циклогексане являются одной из самых всесторонне исследованных полимерных систем. Практически все методы (параметры растворимости, светорассеяние, анализ критического состояния, ультрацентрифугирование разбавленных растворов, взаимо- и самодиффузия, давление пара над раствором, обращенная газовая хроматография, статическая сорбция, анализ спинодалей), которыми возможно оценить взаимодействие между компонентами, были использованы для их изучения (рис. 23). Можно видеть, что парные параметры взаимодействия, рассчитанные через параметры растворимости (рис. 23, 1), показывают заниженные значения. Рядом со значениями χ для разбавленных растворов (рис. 23, 5) располагаются величины параметров Флори-Хаггинса, полученные из анализа результатов взаимо- и самодиффузии (рис. 23, 9), и бинадальных кривых

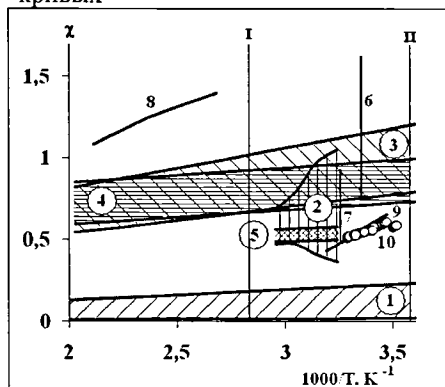


Рис. 23. Температурные зависимости χ , полученные по данным разных методов. Вертикальными линиями отмечены температуры кипения (I) и плавления (II) циклогексана. Пояснения в тексте.

(рис. 23, 10). Значительно шире интервал значений χ , полученных из анализа давления пара над растворами ПС (рис. 23, 2). Вблизи этого интервала находятся значения χ , представленные в справочной литературе⁶ (рис. 23, 7).

Значительно большие величины χ показывают результаты анализа данных ОГХ (рис. 23, 8), статической сорбции (рис. 23, 6) и спинодальных кривых (рис. 23, 3, 4).

Из рис. 23, видно, что парные параметры взаимодействия, полученные по описанной выше методике, находятся в достаточно хорошем согласии с результатами

анализа большинства экспериментальных методов.

⁶ Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.

Четвертая глава. Термодинамический анализ полимер-полимерных систем.

Термодинамический анализ аморфного расслоения в автореферате показан на примере трех систем, которые характеризуются различными типами межмолекулярного взаимодействия. Полистирол – полибутадиен – дисперсионные взаимодействия, поливинилметилвый эфир – полистирол – специфические взаимодействия и полиметилметакрилат – олиго- и полиэтиленгликоль – специфические взаимодействия концевых групп. Отдавая себе отчет в том, что реальные полимерные компоненты имеют молекулярно-массовое распределение, мы в термодинамическом анализе результатов аморфного расслоения будем рассматривать их как полимеры с точно определенной молекулярной массой.

4.1. *Полистирол – полибутадиен.* Смеси полистирола с полибутадиеном характеризуются диаграммами с верхней критической температурой.

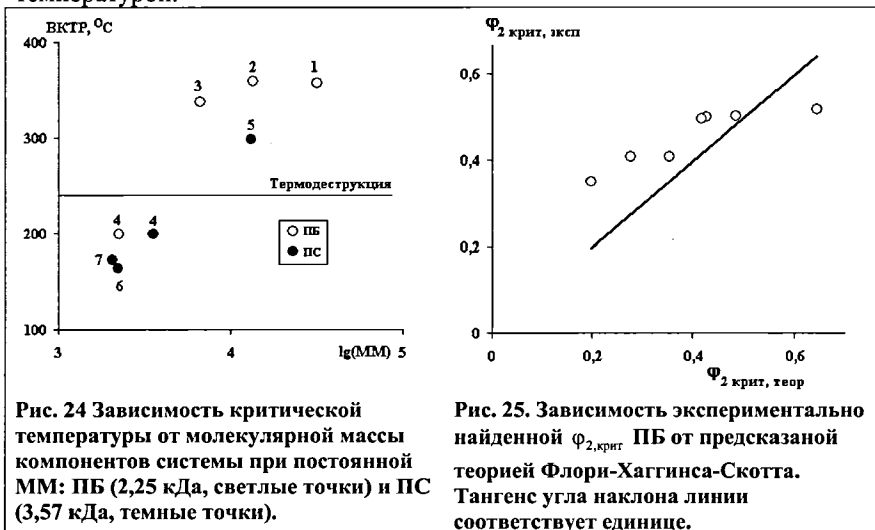


Рис. 24 Зависимость критической температуры от молекулярной массы компонентов системы при постоянной ММ: ПБ (2,25 кДа, светлые точки) и ПС (3,57 кДа, темные точки).

Рис. 25. Зависимость экспериментально найденной $\Phi_{2,крит}$ ПБ от предсказанной теорией Флори-Хаггинса-Скотта. Тангенс угла наклона линии соответствует единице.

На рис. 24 представлены зависимости критических температур от ММ компонентов. Видно, что увеличение молекулярной массы как ПС (ММ ПБ=const), так и ПБ (ММ ПС=const) приводит к повышению ВКТР. Следует отметить, что экспериментально определить ВКТР удалось только для олигомерных систем ПС – ПБ.

На рис. 25 показано изменение критической концентрации смешения при изменении ММ компонентов в зависимости от критической концентрации, рассчитанной из уравнения (39), следующего из теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта. Видно, что общая тенденция изменения положения $\Phi_{2,крит}$ между экспериментальными результатами и теоретическими представлениями совпадают. Специфика

системы проявляется в темпе изменения экспериментальных значений по сравнению с теоретическими.

$$\Phi_{2, \text{крит}} = \frac{\sqrt{r_1}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}}. \quad (39)$$

Температурные зависимости χ

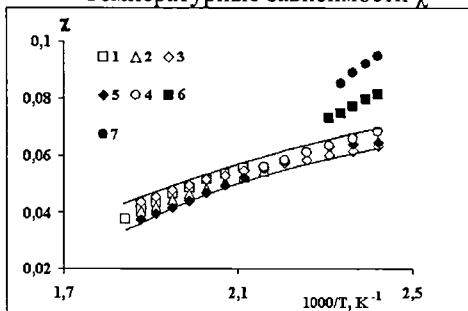


Рис. 26. Температурная зависимость парных параметров взаимодействия системы ПС-ПБ с различными ММ ПС 3,57 (1, 2, 3, 4), 13 (5), 2,22 (6), 2,05 (7) и ПБ 32 (1), 13,4 (2), 6,65 (3), 2,25 кДа (4, 5, 6, 7).

наклона всех температурных зависимостей положительный, что соответствует системам с ВКТР. Все зависимости не линейны, имеют слабую выпуклость по отношению к оси абсцисс.

Температурные зависимости коэффициентов соответствия для систем ПС – ПБ представлены рис. 27. Можно видеть, что они изменяются от 0,5 до 1,6 для ПС и от 0,2 до 1,4 для ПБ. Существенно то, что коэффициенты соответствия компонента, изменяющие энтропийную составляющую свободной энергии смешения, зависят не только от его ММ, но и от ММ другого компонента.

На рис. 26 представлены температурные зависимости парного параметра взаимодействия. Видно, что, во-первых, большинство кривых образуют единую зависимость в интервале ММ от 3 до 30 кДа. Выпадают из общей зависимости результаты обработки диаграмм с самыми низкомолекулярными компонентами ПБ (<2.5 кДа). Мы предполагаем, что этот эффект связан с влиянием концевых групп олигомерных молекул.

Во-вторых, тангенс угла наклона всех температурных зависимостей положительный, что соответствует системам с ВКТР. Все зависимости не линейны, имеют слабую выпуклость по отношению к оси абсцисс.

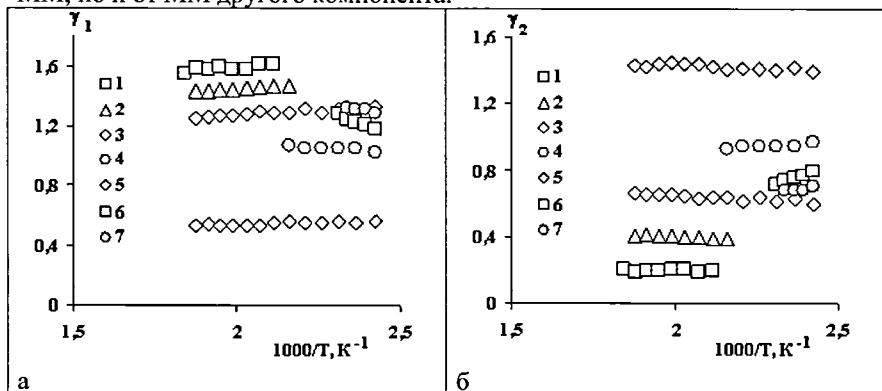


Рис. 27. Температурные зависимости коэффициентов соответствия ПС (а) и ПБ (б) Номера соответствуют рис. 26.

Существенно, что эффективные степени полимеризации практически постоянны во всем исследованном температурном интервале.

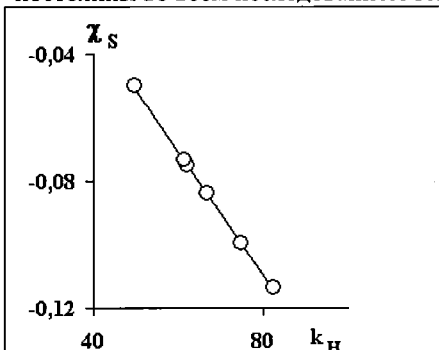


Рис. 28. Корреляционная зависимость между k_H и χ_s температурной зависимости параметра Флори-Хаггинса системы ПС (3,57 кДа) – ПБ (32 кДа).

Компенсационный эффект.

На рис. 28 в качестве примера показана компенсационная зависимость между температурным коэффициентом энтальпийной составляющей параметра Флори-Хаггинса (k_H) и его энтропийной составляющей (χ_s) температурной зависимости параметра Флори-Хаггинса системы ПС – ПБ. Для всех остальных исследованных систем эти зависимости также линейны.

На рис. 29, 30 представлены результаты определения параметров линейных корреляционных зависимостей между k_H и χ_s . Видно, что по порядку величин параметры аппроксимационной зависимости и характеристики критической точки сравнимы, хотя и не совпадают точно.

На рис. 29, 30 представлены результаты определения параметров линейных корреляционных зависимостей между k_H и χ_s . Видно, что по порядку величин параметры аппроксимационной зависимости и характеристики критической точки сравнимы, хотя и не совпадают точно.

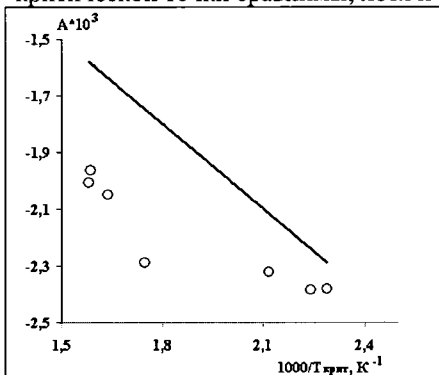


Рис. 29. Зависимость параметра А уравнения (38) от обратной критической температуры. Тангенс угла наклона прямой линии – минус единица.

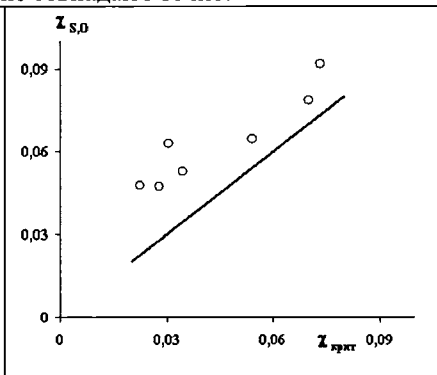


Рис. 30. Зависимость $\chi_{s,0}$ от критического параметра Флори-Хаггинса. Тангенс угла наклона прямой линии – единица.

При этом, уменьшение критической температуры сопровождается уменьшением параметра А (рис. 29), а увеличение критического параметра Флори-Хаггинса сопровождается увеличением $\chi_{s,0}$ (рис. 30).

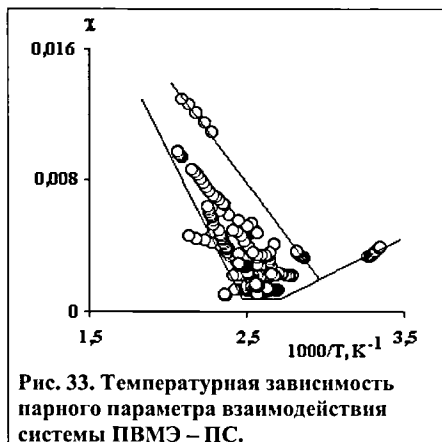
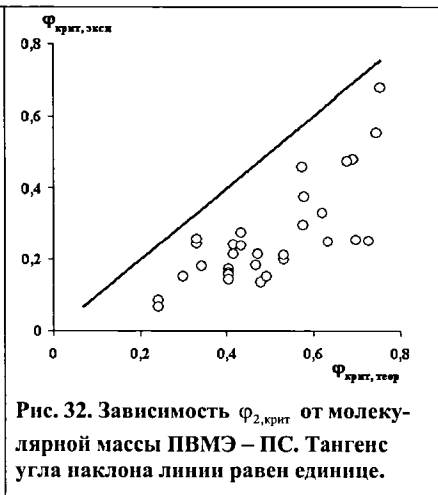
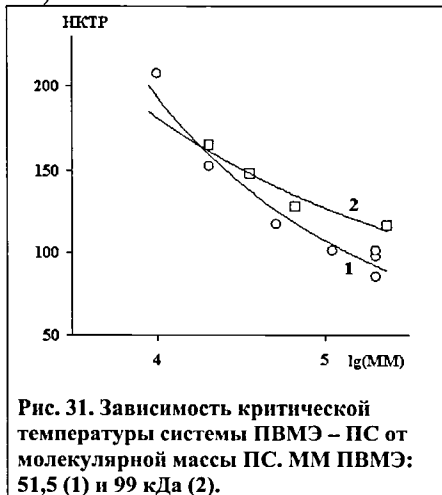
Таким образом, аморфное расслоение системы ПС – ПБ, характеризующейся только дисперсионным взаимодействием между компонентами, демонстрирует полное качественное согласие с выводами

теоретического анализа в рамках теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта.

4.2. Поливинилметилвый эфир – полистирол

Эта система является классическим примером и единственной надежно подтвержденной полимер – полимерной системой с НКТР. Однако, известна работа, в которой для этой системы зафиксированы и НКТР, и ВКТР⁷.

Для этой системы НКТР с ростом ММ компонентов снижается (рис. 31).



Экспериментальные критические концентрации (рис. 32) для всех бинальных кривых имеют не намного меньшее значение, чем теоретические, т.е. практически соблюдается зависимость, вытекающая из теории Флори-Хаггинса-Скотта, несмотря на то, что система имеет НКТР.

На рис. 33 представлены результаты расчетов парных параметров взаимодействия по описанным ранее уравнениям. На рис. 33 также показаны результаты обработки единственной диаграммы с ВКТР. Можно видеть, что разброс

⁷ Chien Y. Y., Pearce E. M., Kwei T. K. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 6. P. 1616.

значений χ достаточно велик. Тем не менее, можно выделить диапазон, который иллюстрирует тенденцию изменения χ с температурой. Все температурные зависимости параметра Флори-Хаггинса не линейны и характеризуются различной, в том числе переменной, кривизной. Общий интервал изменений парных параметров взаимодействия имеет минимум при температурах от 95 до 120 °С. Это означает, если воспользоваться трактовкой Паттерсона, наличие в системе, во-первых, двух критических температур, которые могут быть определены по методике, описанной ранее, и, во-вторых, двух типов взаимодействий с антибатными температурными зависимостями.

На рис. 34 показаны температурные зависимости коэффициентов соответствия ПС и ПВМЭ компонентов. Видно, что коэффициенты соответствия ПВМЭ меньше единицы и имеют тенденцию к увеличению с ростом температуры. Следует отметить, что в пределах общей тенденции располагаются и данные, относящиеся к системе с ВКТР.

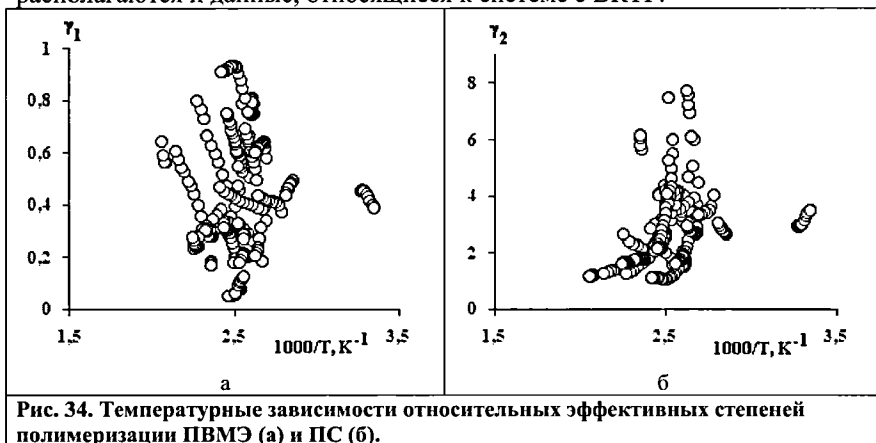


Рис. 34. Температурные зависимости относительных эффективных степеней полимеризации ПВМЭ (а) и ПС (б).

Спецификой для данной системы является то, что коэффициент соответствия ПС значительно превосходит единицу. Можно предполагать, что такой характер температурной зависимости коэффициентов соответствия связан с возможной агрегацией макромолекул ПС. Заметим, что в работе⁸ для этой области температур предполагается наличие микрогетерогенности.

Компенсационный эффект. Для системы ПС - ПВМЭ, так же как и для описанной выше, сохраняется линейная корреляционная зависимость между температурным коэффициентом энтальпийной составляющей ($k_H(T)$) и энтропийной составляющей ($\chi_S(T)$) параметра Флори-Хаггинса. Видно, что линейные зависимости наблюдаются для смесей с НКТР и ВКТР (рис. 35). Различия между ними проявляются только в конкретных параметрах линейных зависимостей.

⁸ Аскадский А.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 4. С. 349

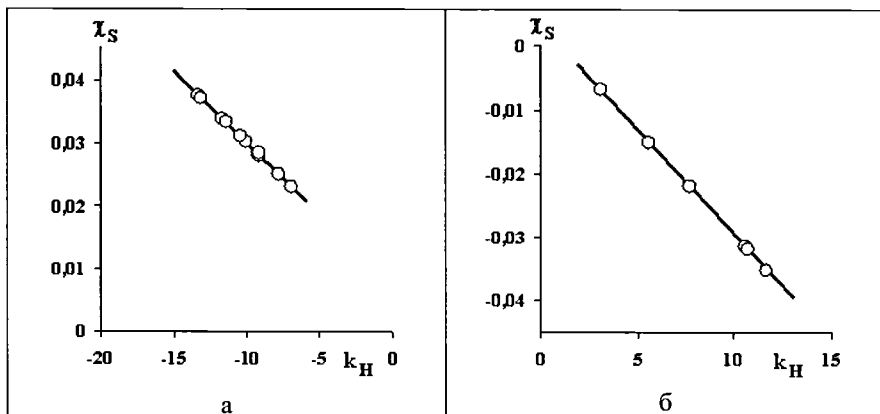


Рис. 35. Корреляционная зависимость χ_s от k_H для температурной зависимости χ , полученной из обработки бинальных кривых систем ПМЭ (51,5 кДа) – ПС (20,4 кДа) (а) и ПМЭ (31 кДа) – ПС (110 кДа) (б).

На рис. 36, 37 показаны зависимости параметров уравнения (38) от критической температуры и критического парного параметра взаимодействия. Видно, что, во-первых, параметры уравнения близки к значениям критических величин, с которыми они сравниваются. Во-вторых, отклонение параметров уравнения от критических характеристик закономерно. Параметр A закономерно ниже обратной критической температуры, а $\chi_{s,0}$ закономерно выше критического χ .

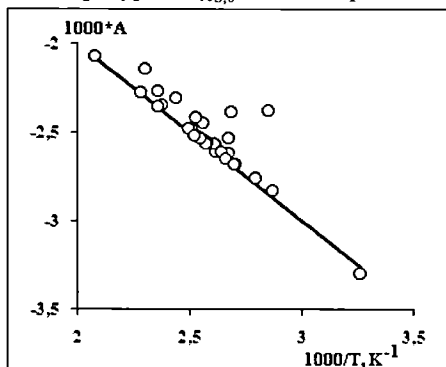


Рис. 36. Зависимость параметра A уравнения (38) от обратной критической температуры. Тангенс угла наклона прямой линии – минус единица.

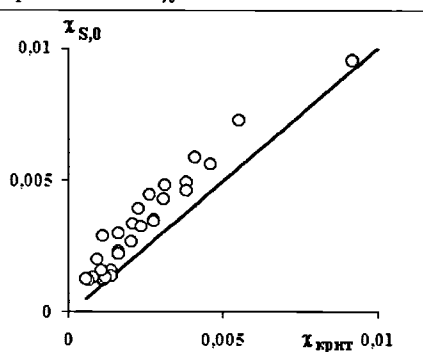


Рис. 37. Зависимость $\chi_{s,0}$ от критического параметра Флори-Хаггинса. Тангенс угла наклона прямой линии – единица.

Таким образом, система ПМЭ – ПС, характеризующаяся НКТР, отличается только знаком температурного коэффициента парного параметра взаимодействия, сохраняя все отмеченные ранее закономерности поведения при изменении молекулярных масс компонентов и температуры.

4.3. Полиметилметакрилат – полиэтиленгликоль [10].

Диаграммы фазового состояния представлены на рис. 38, 39.

Рассматриваемая система относится к классу систем с ВКТР. Оба компонента относятся к гибкоцепным полимерам. Для чистого ПЭГ характерно наличие водородных связей между макромолекулами.

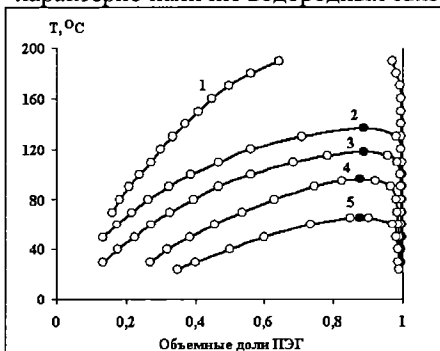


Рис. 38. Диаграммы аморфного расслоения системы ПММА (200 кДа) – ПЭГ. Этиленгликоль (1), триэтиленгликоль (2), тетраэтиленгликоль (3), ПЭГ400 (4), ПЭГ-600 (5).

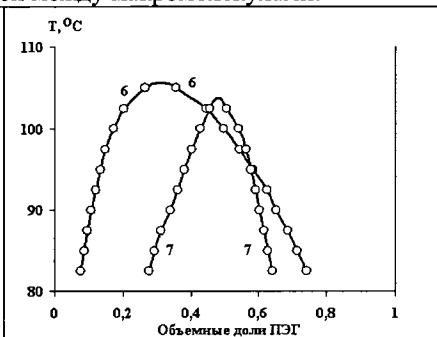


Рис. 39. Диаграммы аморфного расслоения системы ПММА – ПЭГ (1000). ММ ПММА: 900 (6) 1000 кДа (7).

Зависимость критической температуры от молекулярной массы ПЭГ необычна (рис. 40). Увеличение молекулярной массы полигликоля, начиная с первого члена этого гомологического ряда – этиленгликоля,

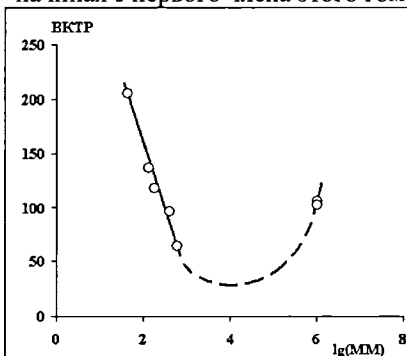


Рис. 40. Зависимость критической температуры системы ПММА – ПЭГ от молекулярной массы ПЭГ.

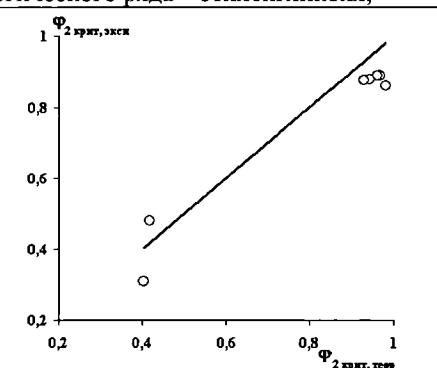


Рис. 41. Зависимость экспериментальной $\Phi_{2,крит}$ ПЭГ от теоретической. Тангенс угла наклона линии равен единице.

приводит к снижению ВКТР. Увеличение ММ ПЭГ до 1 кДа приводит к его полной совместимости с ПММА (200 кДа). Этот эффект (однофазный раствор в экспериментально доступном интервале температур) прослежен до ММ ПЭГ 40 кДа. В то же время для ПЭГ с ММ > 900 кДа наблюдается

увеличение ВКТР. Это, на первый взгляд, находится в категорическом противоречии с теоретическими представлениями.

Критическая концентрация (рис. 41), в противоположность критической температуре при изменении молекулярной массы ПЭГ ведет себя вполне закономерно. Увеличение ММ низкомолекулярного компонента приводит к смещению критической концентрации в среднюю область концентраций.

Температурные зависимости χ . На рис. 42, 43 показаны температурные зависимости парного параметра взаимодействия анализируемой системы. Видно, что эта система характеризуется

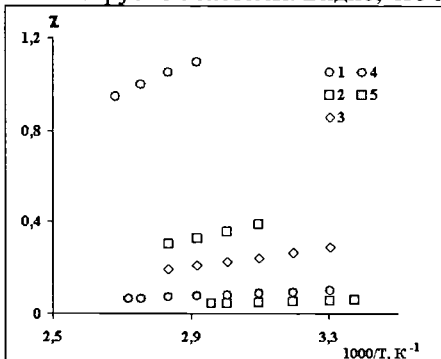


Рис. 42. Температурные зависимости парного параметра взаимодействия системы ПММА – ОЭГ. Обозначения систем соответствуют рис. 38.

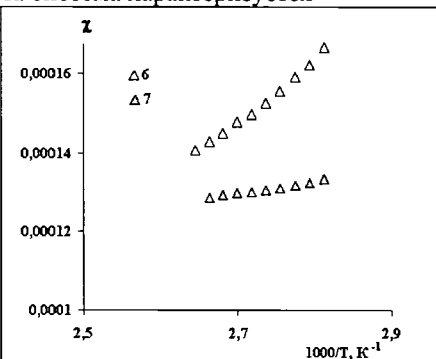


Рис. 43. Температурные зависимости парного параметра взаимодействия системы ПММА – ПЭГ. Обозначения систем соответствуют рис. 39.

сильнейшей зависимостью параметров Флори-Хаггинса от ММ ПЭГ и его низкомолекулярных гомологов. Причем, в противоположность обычному поведению, значения параметров Флори-Хаггинса уменьшаются с ростом ММ ПЭГ и его низкомолекулярных гомологов.

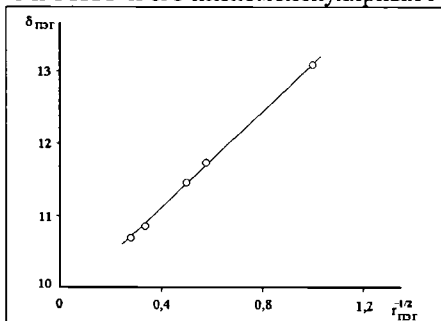


Рис. 44. Зависимость параметров растворимости ПЭГ от числа сегментов.

Если предположить, что для данной конкретной пары полимеров особенно существенным является вклад в параметры растворимости концевых групп олигомерных ПЭГ, то совокупность экспериментальных данных позволяет разделить вклады концевых групп и сегментов ПЭГ.

Из экстраполированных на 25 °С значений парных параметров взаимодействия (рис. 42) в соответствии с уравнением (5) рассчитывали $\delta_{\text{ПЭГ}}$, приняв $\delta_{\text{ПММА}} = 10,07$. Далее, полученные значения

$\delta_{\text{ПЭГ}}$ строили в зависимости от $r^{-\frac{1}{2}}$. Результаты построения представлены на рис. 44. Видно, что полученные значения параметров растворимости хорошо описываются линейной зависимостью.

На рис. 45 построена зависимость $\delta_{\text{ПЭГ}}$ от степени полимеризации ПЭГ и на тот же рисунок нанесена область однофазности, определяемая по $\chi_{\text{крит}}$.



Рис. 45. Зависимость параметров растворимости ПЭГ от молекулярной массы ПЭГ при 25 °С. Серым цветом выделена область полной совместимости.

Увеличение молекулярной массы, сопровождающееся уменьшением объемной доли «концов», приводит к сближению параметров растворимости и, как следствие этого, к увеличению совместимости. Дальнейшее увеличение молекулярной массы ПЭГ приводит к попаданию фигуративной точки системы в область полной совместимости (залита серым на рис. 45). Еще большее увеличение молекулярной массы ПЭГ приводит к уменьшению параметров

растворимости ПЭГ и вновь к потере полной совместимости. Действительно, для ПЭГ с молекулярной массой $8 \times 10^5 - 10 \times 10^5$ экспериментально зафиксировано аморфное расслоение (рис. 39).

На рис. 46 показаны коэффициенты соответствия компонентов. Видно, что коэффициенты соответствия ПММА значительно меньше единицы для смесей с ОЭГ и увеличиваются с ростом температуры. Коэффициенты соответствия ОЭГ и ПЭГ имеют значения, близкие к единице, уменьшающиеся при повышении температуры.

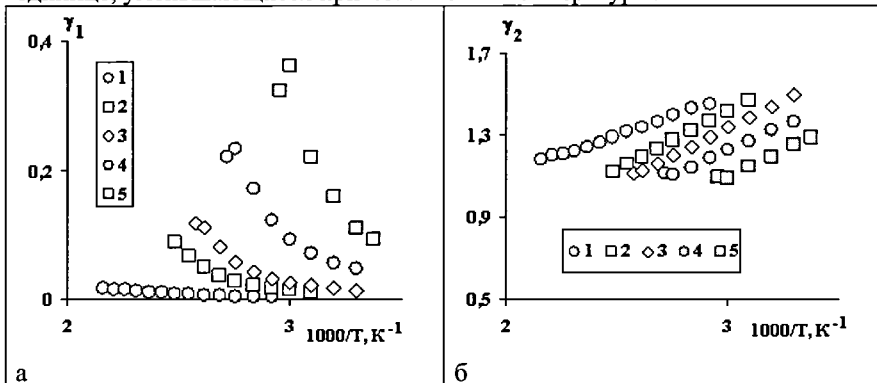


Рис. 46. Температурные зависимости относительных эффективных степеней полимеризации ПММА (а) и ОЭГ (б). Обозначения систем соответствуют рис. 38.

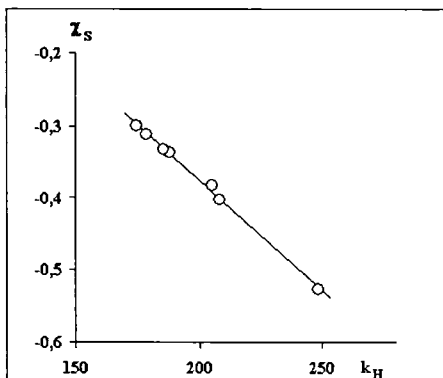


Рис. 47. Корреляционная зависимость χ_s от k_H для температурной зависимости χ , показанной на рис. 42, кривая 3.

Компенсационный эффект. Для этой системы, несмотря на «аномальное» поведение бинодальных кривых также наблюдается линейная корреляционная зависимость между χ_s и k_H . В качестве примера на рис. 47 для одной из температурных зависимостей χ .

На рис. 48, 49 показаны зависимости параметров линейных корреляционных зависимостей $\chi_s(k_H)$ от критической температуры и критического параметра Флори-Хаггинса. Видно, что по порядку величины критические характеристики

совпадают с параметрами линейных корреляционных зависимостей $\chi_s(k_H)$, хотя и различаются между собой.

Таким образом, несмотря на то, что на первый взгляд система ПММА – ПЭГ демонстрирует «аномальное» поведение, температурные зависимости бинодальных кривых и парных параметров взаимодействия находят свое объяснение в рамках классической теории полимерных растворов. Существенно, что эта система является ярким подтверждением того, что парный параметр взаимодействия является функцией разности параметров растворимости компонентов.

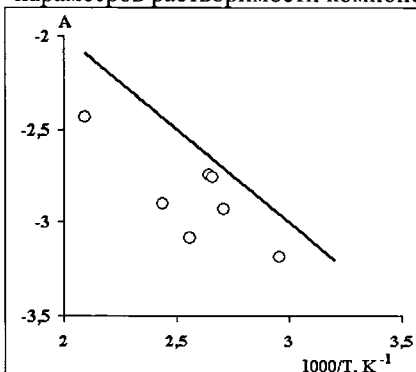


Рис. 48. Зависимость параметра А уравнения (38) от обратной критической температуры. Тангенс угла наклона прямой линии – минус единица.

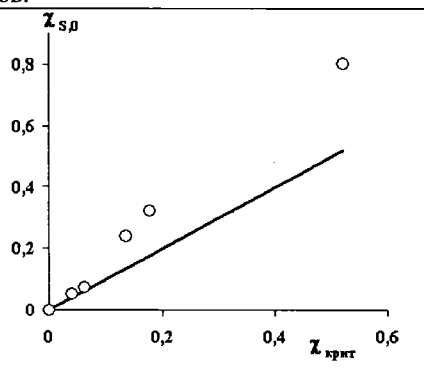


Рис. 49. Зависимость $\chi_{s,0}$ от критического параметра Флори-Хаггинса. Тангенс угла наклона прямой линии – единица.

В диссертации аналогичные термодинамические характеристики были получены для систем: ПММА – ПС, ПВХ – ПММА, ПДМС – ПЭ, ПДМС – ПДЭС, ПЭГ – ППГ, ПММА – ППГ, ПБутен – ППГ, ГПЦ – ПЭГ, ПЭ – ПС, ПС – ПЭГ, СЭВА – ПЭ, ПВХ – СЭВА, ПВХ – СКН, ПС – СКС, СЭВА – СЭВА, СКС – СКС. Различия проявляются только в конкретных значениях термодинамических характеристик. Основные закономерности, показанные выше, сохраняются.

Пятая глава. Сравнительные термодинамические характеристики полимер-полимерных систем

В данном разделе обобщены данные, представленные в главах 3 и 4 и в приложении № 2. При этом основное внимание было уделено сравнению параметров критической точки и соотношению между энтальпийной и энтропийной составляющими парного параметра взаимодействия.

5.1. Критическая концентрация.

На рис. 50 представлена вся совокупность рассчитанных и экспериментально определенных критических концентраций диаграмм фазовых состояний.

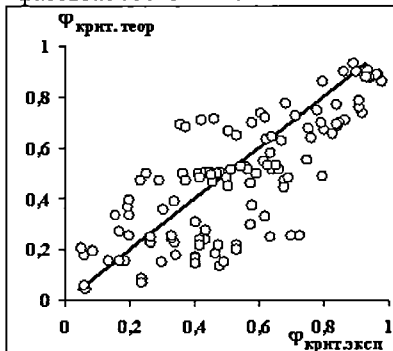


Рис. 50. Зависимость экспериментально определенных критических концентраций от критических концентраций, рассчитанных по уравнению (39). Тангенс угла наклона прямой равен единице.

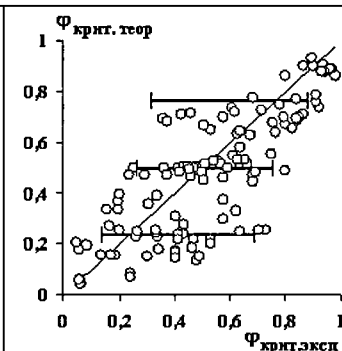
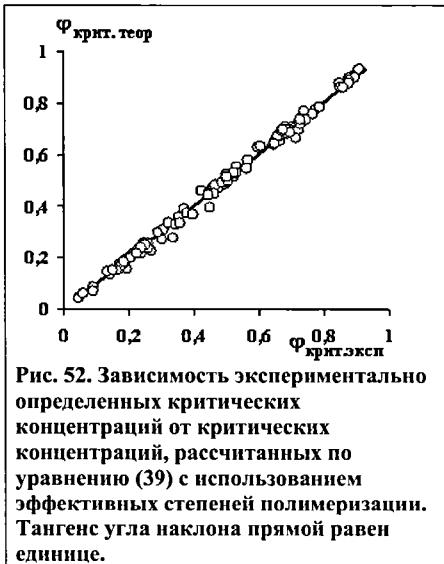


Рис. 51. Пояснения в тексте

Из рисунка видно, что в целом между экспериментальными и теоретическими значениями критической концентрации существует корреляция. Это означает, что идеальные образы макромолекул, использованные в теоретическом рассмотрении, позволяют, в общем, правильно предсказывать тенденции изменения критической концентрации аморфного расслоения. На рис. 51 на ту же зависимость нанесены горизонтальные линии, соответствующие изменению объемов сегментов компонентов от 1/10 до 10/1. Видно, что перекрывается практически весь интервал дисперсии экспериментальных критических концентраций.



На рис. 52 показана та же зависимость, что и на рис. 50, но для расчета теоретических критических концентраций использованы эффективные степени полимеризации. В этом случае уравнение (39) принимает вид

$$\varphi_{2, \text{крит}} = \frac{\sqrt{\gamma_1 \Gamma_1}}{\sqrt{\gamma_1 \Gamma_1} + \sqrt{\gamma_2 \Gamma_2}} \quad (40)$$

Видно, что применение эффективных степеней полимеризации позволяет получить практически полное соответствие между теоретическими и экспериментальными критическими концентрациями.

Одинаковая, в общем, зависимость критической концентрации от степени полимеризации компонентов для систем ПС – ПБ, ПВМЭ – ПС, ППГ – ПЭГ, ПММА – ПЭГ, СКС – ПС и других, представленных в приложении позволяет сделать вывод о том, что критическая концентрация аморфного расслоения определяется только соотношением степеней полимеризации компонентов и не зависит от взаимодействия между сегментами полимеров.

5.2. Критическая температура Аналогичное рассмотрение соотношения критических температур растворения экспериментально определенных и рассчитанных из температурной зависимости χ (рис. 53) также показывает наличие корреляционной зависимости.

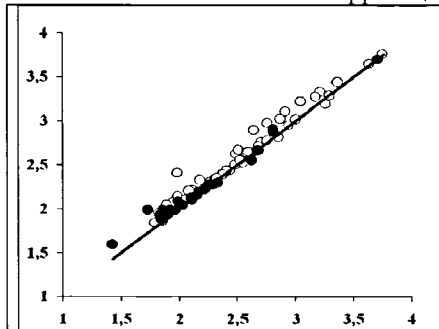


Рис. 53. Зависимость критических температур, определенных экспериментально (светлые точки) или полученных экстраполяцией (темные точки) от критических температур, рассчитанных по температурным зависимостям χ и значению $\chi_{\text{крит}}$. Тангенс угла наклона прямой линии равен единице.

Существенно, что на единой зависимости располагаются значения и для системы с НКТР, и «аномальная» система ПММА – ПЭГ, и системы, в которых заведомо присутствуют специфические взаимодействия. Т.е. и

значения критических температур, в общем, достоверно определяются на базе теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта.

Следует отметить, что большинство экспериментально определенных критических температур располагаются несколько ниже предсказанных по теоретическим зависимостям. Это связано с тем, что зависимости χ от обратной температуры, как правило, не линейны, а характеризуются слабой выпуклостью или вогнутостью. И, кроме того, отклонение экспериментально определенных критических температур от теоретически предсказанных определяется отклонением свойств реальных полимерных смесей от их теоретических образов.

5.3. Компенсационный эффект между составляющими параметра Хаггинса.

Анализ вида температурных зависимостей парного параметра взаимодействия всех исследованных бинарных полимер - полимерных систем позволяет сделать следующие выводы.

Первое, в отличие от теоретических формулировок (5) параметры Флори-Хаггинса всегда содержат энтропийную составляющую. Этот вывод, полученный для полимерных пар, не противоречит выводам термодинамического анализа результатов исследования различных свойств многочисленных систем полимер – растворитель и полимер – пластификатор. Наличие энтропийной составляющей параметра χ означает, что даже при нулевой энтальпийной составляющей свободная энергия смешения раствора, а, следовательно, и энтропия смешения отклоняются от величины комбинаториальной энтропии. Т.е. в энтропийной составляющей парного параметра взаимодействия отражаются все структурные различия между реальными компонентами смеси, включая и полимерные пары, и другие бинарные системы, претерпевающие аморфное расслоение, и их теоретическими образами, использованными при выводе теоретических выражений.

Второе, линейная зависимость параметра χ от обратной температуры является частным случаем. Более общий вид температурной зависимости параметра Флори-Хаггинса – слабо выпуклая или слабо вогнутая кривая. Вместе с тем, нет оснований предполагать более сложный вид температурных зависимостей парного параметра взаимодействия – кривых с переменной выпуклостью.

Все температурные зависимости χ , главным образом, определяются разностью параметров растворимости. Дополнительные члены определяют или слабую выпуклость, или слабую вогнутость температурных зависимостей параметра Флори-Хаггинса.

Нелинейные температурные зависимости парных параметров взаимодействия позволяют получить температурные зависимости их энтальпийных и энтропийных составляющих, как это было показано выше.

Линейные зависимости, связывающие между собой энтальпийную и энтропийную составляющие, были получены для **всех исследованных систем**. Следует особенно отметить, что **эти линейные корреляционные**

зависимости выявлены впервые и являются общими характеристиками смешения бинарной системы, не только полимер – полимерной.

Анализ значений коэффициентов корреляционной линейной зависимости (38) между k_H и χ_S приводит к выводу о том, что они (коэффициенты) напрямую связаны с параметрами критической точки.

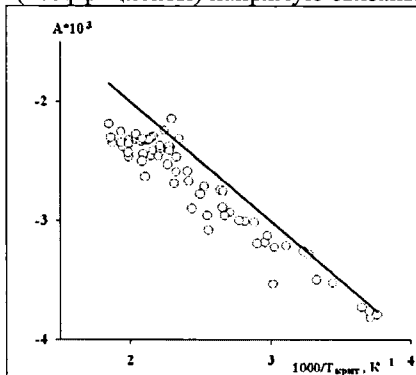


Рис. 54. Зависимость параметра A уравнения (38) от обратной критической температуры для всех исследованных систем. Тангенс угла наклона прямой линии – минус единица.

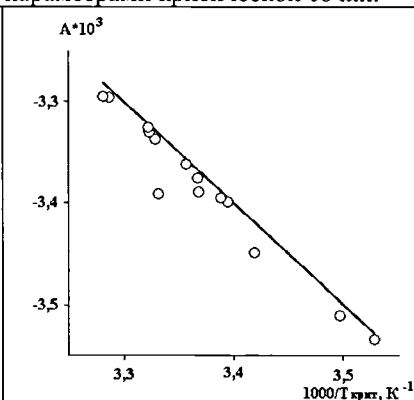


Рис. 55. Зависимость параметра A уравнения (38) от обратной критической температуры для системы ПС – циклогексан. Тангенс угла наклона прямой линии – минус единица.

На рис. 54 показана зависимость угла наклона корреляционной зависимости между k_H и χ_S от обратной критической температуры для всех исследованных систем. Для сравнения на рис. 55 показана аналогичная зависимость для системы ПС – циклогексан, описанной в главе 3. Из рисунков видно, что, действительно, угол наклона корреляционной зависимости (A) связан со значением критической температуры. Это относится не только к результатам обработки термодинамических данных систем полимер – полимер, но и системы полимер – растворитель.

На рис. 56 показана зависимость свободного члена линейной корреляционной зависимости между k_H и χ_S от критического парного параметра взаимодействия исследованных систем. Повторим, по физическому смыслу свободный член линейной зависимости (38) является избыточной (некомбинаториальной) энтропией смешения ($\chi_{S,0}$) при нулевой энергии межсегментного взаимодействия ($\chi = 0$). Для сравнения на рис. 57 показана аналогичная зависимость для системы ПС – циклогексан. Из рисунков видно, что $\chi_{S,0}$, хотя и не точно, определяется критическим значением парного параметра взаимодействия.

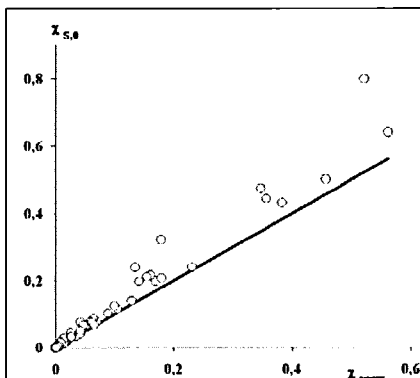


Рис. 56. Зависимость $\chi_{S,0}$ от $\chi_{крит}$ для всех исследованных систем. Тангенс угла наклона прямой линии – единица.

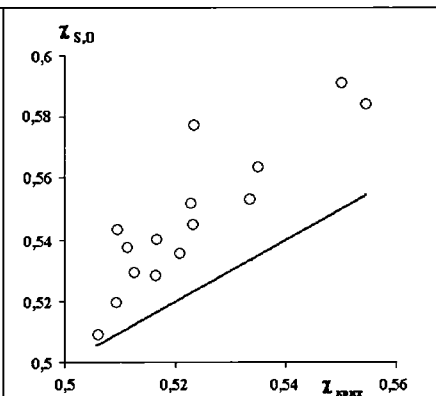


Рис. 57. Зависимость $\chi_{S,0}$ от $\chi_{крит}$ для системы ПС - циклогексан. Тангенс угла наклона прямой линии – единица.

Существенно, что, хотя при расчете значений χ при различных температурах не используются выражения для критической точки, ее параметры присутствуют в температурной зависимости параметра Флори-Хаггинса. Отклонения параметров уравнения (38) от полного соответствия параметрам критической точки, показанные на рис. 54, 56, связаны, вероятно, с расхождением между структурой и взаимодействием реальных полимерных молекул и их теоретических образов, используемых в теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта.

5.4. О θ -температуре

Если в нулевом приближении принять полное соответствие параметров уравнения (38) параметрам критической точки, т.е.

$$A = -\frac{1}{T_{крит}} \text{ и } \chi_{S,0} = \chi_{крит} \quad (41)$$

то можно записать температурную зависимость параметра Флори-Хаггинса в виде

$$\chi(T) = \frac{k_H(T)}{T} - \frac{k_H(T)}{T_{крит}} + \chi_{крит} \quad (42)$$

В полном соответствии с исходными теоретическими представлениями $k_H(T)$ определяет энергию межсегментного взаимодействия и связана с параметрами растворимости компонентов. Некомбинаториальная часть параметра Флори-Хаггинса связывает между собой параметры критической точки и энергию межсегментного взаимодействия. Существенно, что в таком представлении энтропийная часть связана с энтальпией межсегментного взаимодействия.

Представление уравнения (42) в виде

$$\chi(T) - \chi_{\text{крит}} = \frac{k_H(T)}{T} - \frac{k_H(T)}{T_{\text{крит}}} \quad (43)$$

и сопоставление его с уравнением

$$\chi - \frac{1}{2} = k - \psi, \quad (44)$$

где k и ψ - энтальпийная и энтропийная части параметра Флори-Хаггинса, и на основании которого была получена формулировка θ -температуры для разбавленных растворов полимеров и которая показывает полное их структурное соответствие. Если один из полимеров (предположим второй) имеет бесконечно большую молекулярную массу и находится в разбавленном состоянии в среде первого полимера, то $\chi_{\text{крит}}$ полностью аналогична коэффициенту $\frac{1}{2}$ (критический парный параметр взаимодействия для полимера бесконечно большой молекулярной массы в среде растворителя).

Структурное соответствие (44) и (43) позволяет предположить наличие θ -условий не только для растворов полимеров в растворителях, но и для растворов полимеров в пластификаторах, олигомерах и для смесей полимеров.

В θ -условиях энтальпийная и энтропийная составляющие компенсируют друг друга, и левая часть уравнений (44) и (43) становится равной нулю.

Критический параметр Флори-Хаггинса для таких условий определяется в соответствии с известным уравнением и имеет вид

$$\chi_{\theta} = \frac{1}{2r_1}. \quad (45)$$

Здесь компонент 1 - полимерная среда, компонент 2 имеет бесконечно большую ММ и находится в предельно разбавленном состоянии. Видно, что растворитель в качестве среды с критическим параметром Флори-Хаггинса $\frac{1}{2}$ входит в уравнение (45) частным случаем.

Из изложенного в этом разделе следует несколько выводов. Первый, в полимер - полимерной системе должны существовать две θ -температуры. Каждая из них будет относиться к предельно разбавленному состоянию соответствующего полимерного компонента, а второй будет выступать в качестве среды.

Второй, очевидно, что θ -температуры будут зависеть не только от полимера, находящегося в предельно разбавленном состоянии, но и от ММ среды, повышаясь с ее ростом (в случае ВКТР).

Третий, различия в θ -температурах одного полимера в разных средах одной степени полимеризации (например полимер в разных растворителях) можно рассматривать как отклонение структурных

характеристик полимера (не абсолютная гибкость, различие в объемах сегмента полимера и молекулы растворителя) от их идеальных значений.

Таким образом, анализ параметров критических точек, полученных для 17 групп бинадальных кривых показал, что они, в общем, правильно предсказываются теорией полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта, отражая все главные закономерности расслоения в бинарных полимер – полимерных системах. Отклонение реальных параметров критических точек от их предсказанных теорией значений связано с отличием полимерных компонентов от их теоретических образов (предельная гибкость цепи, равные объемы сегментов и пр.) и может быть учтено введением эффективных степеней полимеризации. Это означает, что предсказание совместимости полимерных пар возможно только в пределах гомологических рядов.

Найденная взаимосвязь между энтальпийной и энтропийной составляющими парного параметра взаимодействия позволила сформулировать понятие θ -температуры для любой среды, в которой может быть растворен полимер (растворители, пластификаторы, олигомеры, полимеры).

Заключение. В заключении кратко рассмотрены перспективы термодинамического описания сложных (со сложным равновесием, химически взаимодействующих, отверждающихся) и неравновесных полимер-полимерных систем, опирающегося на полученные в настоящей работе выводы.

ВЫВОДЫ:

1. Построена методика анализа экспериментальных бинадальных кривых полимер-полимерных систем, позволяющая получать корректную информацию о термодинамике взаимодействия между компонентами;
2. Предложено уравнение расчета парного параметра взаимодействия в константном приближении;
3. Впервые введено понятие эффективных степеней полимеризации и коэффициентов соответствия, учитывающих отклонение реальных полимерных молекул от теоретических представлений и позволяющее корректно решать прямую и обратные задачи;
4. Проведено сопоставление парных параметров взаимодействия системы ПС - циклогексан, полученных из анализа бинадальных кривых, с парными параметрами взаимодействия, определенными другими методами и показано, что разработанная методика термодинамического анализа кривых растворимости позволяет получать непротиворечивую термодинамическую информацию;
5. Количественно проанализированы неучтенные теорией Флори-Хаггинса эффекты и показано, что для систем полимер-полимер наибольший вклад в свободную энергию смешения вносят различия

в объемах сегментов смешиваемых компонентов и учет влияния длины макромолекулы на энтальпию смешения;

- Получены температурные зависимости парных параметров взаимодействия большого числа полимерных пар, основанные на термодинамическом анализе бинальных кривых и прослежено влияние на них молекулярной массы компонентов, влияния состава сополимеров, концевых эффектов;
- Выявлена линейная зависимость между энтальпийной и энтропийной составляющими парного параметра взаимодействия и показано, что энтропийная составляющая параметра Флори-Хаггинса также зависит от энергии межсегментного взаимодействия;
- Получено выражение для θ -температуры макромолекулы в различных средах, включающих в себя растворители, пластификаторы, олигомеры и полимеры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Монография

- Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М., Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. 216 С.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ

- Чалых А.Е., Герасимов В.К. / Фазовые равновесия и фазовая структура смесей полимеров // Успехи химии, 2004, Т. 73, № 1, С. 63-78.
- Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Медведева Л.И., Герасимов В.К. / Механизм формирования дисперсной фазовой структуры полимерных смесей при переходе от тройных (полимер-полимер-растворитель) к бинарным (полимер-полимерным) системам // Высокомолек. соед., А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1977-1982.
- Чалых А.Е., Добренко Т.И., Рубцов А.Е., Герасимов В.К. / Кинетика фазовых превращений в системах полимер 1 - полимер 2 - растворитель, характеризующихся аморфным расслоением // Композиционные полимерные материалы. 1990. Т. 44. С. 22-27.
- Герасимов В.К. / Свободная энергия смешения неидеального раствора // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 2960-2964.
- Герасимов В.К. / Межмолекулярные контакты в регулярном полимерном растворе // Журнал физической химии, 1994, т. 68, № 7, с.1219-1222.
- Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чертков В.Г. / Об использовании уравнения Гиббса-Дюгема в расчетах свободной энергии смешения полимерных растворов // Высокомолек. соед., Б, 1994. т. 36, № 12, с. 2077-2080.

8. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Вишневская И.А., Морозова Н.И. / Фазовое равновесие растворов сегментированных полиуретанов // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1485-1491.
9. Герасимов В.К. / Свободная энергия смешения бинарного полимерного раствора // Высокомолек. соед., А, 1998, Т. 40, № 8, С. 1367-1371.
10. Чалых А.Е., Дементьева О.В., Герасимов В.К. / Диаграммы фазового состояния системы полиметилметакрилат-полиэтиленгликоль // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 815-820.
11. Гурьева Л.Л., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. / Отверждение эпоксиаминной смеси с нематическими жидкими кристаллами, сопровождающееся фазовым разделением // Высокомолек. соед., А, 1999, Т. 41, № 1, С. 93-101.
12. Волегова И.А., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А. / Фазовые превращения в смеси двух мезоморфных циклолинейных силоксановых полимеров, совместимых в изотропном расплаве // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 480-487.
13. Герасимов В.К., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Транкина Е.С., Грицкова И.А. / Фазовое равновесие и морфология системы полистирол-полидиметилсилоксан-стирол // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1941-1949.
14. Герасимов В.К., Чалых А.Е. / Анализ внутренней структуры полимерного клубка // Высокомолек. соед. Б 2001. Т. 43. № 11. С. 2015-2019.
15. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дементьева О.В. / Диаграммы фазового состояния систем полиметилметакрилат – полипропиленгликоль // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 3. С. 452-456.
16. Герасимов В.К., Чалых А.Е. / Неравновесность и термодинамические потенциалы при смешении полимеров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 5-8.
17. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. / Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148-1159.
18. Герасимов В.К., Чалых А.Е., Авгонов А. / Фазовые равновесия и термодинамика смешения ПДМС и циклолинейных полисилоксанов // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 409-416.
19. Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Папков В.С. / Диаграммы фазового состояния системы полидиэтилсилоксан – полидиметилсилоксан // Известия Академии наук. Серия химическая. 2003, № 6, С. 1268-1274.
20. Чалых А.Е., Байрамов Д.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.А., Фельдштейн М.М. / Диффузия и термодинамика смешения в системе

- поливинилпирролидон-вода // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1856-1861.
21. Чалых А.А., Герасимов В.К., Чалых А.Е. / К вопросу об определении парных параметров взаимодействия в многокомпонентных полимерных системах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. № 11. С. 2494-2496.
22. Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дубовик И.И., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Папков В.С. / Фазовое состояние в смесях полидиметилсилоксанов и полидиэтилсилоксанов // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 270-284.
23. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Стоянов О.В., Петухова О.Г., Кулагина Г.С., Писарев С.А. / Формирование фазовой структуры силанольномодифицированных сополимеров этилена с винилацетатом // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1801-1810.
24. Протасов И.Г., Хасбиуллин Р.Р., Герасимов В.К., Чалых А.Е. / Интерференционный микрометод в исследовании фазовых равновесий кристаллизующихся полимерных систем // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 3. С. 83-86.
25. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Щербина А.А., Кулагина Г.С., Хасбиуллин Р.Р. / Сорбция и диффузия воды в поливинилпирролидоне // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 977-988.
26. Чалых А.Е., Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Костина Ю.В. / Сорбция воды органо-неорганическими ксерогелями на основе поливинилового спирта // Пластические массы. 2009. № 2. С. 13-17.

Статьи, опубликованные в трудах конференций

27. Герасимов В.К. / Комбинаториальная энтропия смешения бинарной системы с элементами, различающимися по объему // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем» вып. 15. Т. 2 Йошкар-Ола.: Изд-во Мар ГТУ, 2008. С. 94-97.
28. Герасимов В.К., Чалых А.Е. / Энтальпийная и энтропийная составляющие парного параметра взаимодействия // Структура и динамика молекулярных систем Сб. статей. Вып. XVII. Ч. 1. Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 2010. С. 298-301.