

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

*Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель*

Многочисленные экспериментальные данные, полученные в последнее время, свидетельствуют о том, что в растворах полимеров растворитель, не ограничиваясь ролью пластификатора или кинетического стимулятора кристаллизации, может играть активную роль в структурообразовании. Специфические взаимодействия полимера с растворителем оказывают влияние на фазовые переходы в растворах полимеров. В связи с этим представляют интерес изучение условий существования полимера в различных фазах: аморфной, кристаллической и жидкокристаллической, в зависимости от концентрации растворителя — и рассмотрение переходов между этими фазами.

Для этого надо записать статистическую сумму по всем возможным состояниям и определить, какое состояние отвечает минимуму термодинамического потенциала. Но в общем случае это сделать трудно, поэтому можно воспользоваться методом, который применял Флори [1], а именно, рассматривать изменение термодинамического потенциала для каждого из известных состояний полимера в отдельности \*.

Мы напишем такие выражения для аморфного, кристаллического и жидкокристаллического состояний, принимая за независимый параметр концентрацию растворителя. Тогда при каждой данной концентрации является более выгодным то состояние, для которого значение свободной энергии минимально. Если, например, при всех концентрациях кривая  $\Delta G(v_1)$  для аморфного состояния лежит ниже, чем для всех остальных состояний, то всегда осуществляется это состояние. Интерес представляет тот случай, когда кривые  $\Delta G(v_1)$  для разных фаз пересекаются, т. е. имеет место переход из одной фазы в другую, причем при таком переходе в некоторой области концентраций обе фазы сосуществуют в равновесии. Для того чтобы получить эти области фазовых равновесий, можно воспользоваться хорошо известным методом касательных [2].

Свободную энергию смешения раствора можно записать  $\Delta G = (n_1 + xn_2)\Delta G_0(v_1)$ , где  $\Delta G_0$  — изменение свободной энергии, рассчитанное на моль раствора;  $n_1$  и  $n_2$  — число молекул растворителя и полимера соответственно,  $x$  — степень полимеризации. Свободная энергия выражается через химические потенциалы полимера и растворителя следующим образом:

$$\Delta G_0 = (\mu_1 - \mu^0) + v_2[(\mu_2 - \mu_2^0) - (\mu_1 - \mu_1^0)], \quad (1)$$

$$\frac{D\Delta G_0}{\partial v_1} = (\mu_1 - \mu_1^0) - (\mu_2 - \mu_2^0), \quad (2)$$

\* В этой работе мы считаем объем системы постоянным, поэтому будет рассматривать изменение свободной энергии, которое в данном случае равно изменению термодинамического потенциала  $\Delta G(v_1)$ , где  $v_1$  — объемная доля растворителя.

где  $v_2$  — объемная доля полимера;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы растворителя и полимера в растворе;  $\mu_1^0$  и  $\mu_2^0$  — химические потенциалы чистых компонентов.

Первое из этих уравнений дает наклон касательной в любой точке кривой  $\Delta G_0(v_1)$  при значениях  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , соответствующих значениям химического потенциала в данной точке, а ордината в точке касания должна быть равна  $\Delta G_0$  при данной концентрации. Уравнение касательной тогда имеет вид:

$$y = (\mu_1 - \mu_1^0) + v_2 [(\mu_2 - \mu_2^0) - (\mu_1 - \mu_1^0)]. \quad (3)$$

Отсюда видно, что при  $v_2 = 0$   $y = \mu_1 - \mu_1^0$ , а при  $v_2 = 1$   $y = \mu_2 - \mu_2^0$ , т. е. отрезки, отсекаемые касательной на осиях при  $v_2 = 0$  и  $v_2 = 1$ , дают значения химических потенциалов компонентов в точке касания.

Следовательно, если мы имеем две кривые, соответствующие двум агрегатным состояниям полимера (например, аморфному и кристаллическому), и хотим определить области концентраций, где наблюдается равновесие этих фаз, то, так как в случае фазового равновесия должно соблюдаться

условие  $\mu_1^{ам} - \mu_1^0 = \mu_1^{кр} - \mu_1^0$  и  $\mu_2^{ам} - \mu_2^0 = \mu_2^{кр} - \mu_2^0$ <sup>\*</sup>, надо провести к этим двум кривым общую касательную. Эта касательная будет отсекать на осиях координат при  $v_1 = 0$  величину  $\mu_2 - \mu_2^0$  и при  $v_1 = 1$  величину  $\mu_1 - \mu_1^0$ , а отрезок касательной между точками касания дает ход кривой  $\Delta G_0(v_1)$  для равновесия двух фаз — в данном случае аморфной и кристаллической. Если при этом касательная лежит ниже обеих кривых, то в данной области концентраций равновесие фаз оказывается выгодней, чем каждое из состояний, причем концентрация полимера в каждой фазе будет равна концентрации в соответствующей точке касания. В области фазового равновесия концентрации полимера в каждой фазе не меняются, а меняется соотношение фаз.

Рассмотрим теперь каждое из состояний полимера в отдельности. Примем за начало отсчета свободную энергию упорядоченного чистого палочкообразного полимера и чистого растворителя.

А м о р ф н о е с о с т о я н и е. Для аморфного состояния можно воспользоваться выражением, полученным Флори с помощью модели квазирешетки для полимеров с ограниченной свободой внутреннего вращения [3]. Для полимера бесконечно большой степени полимеризации свободная энергия на моль системы тогда имеет следующий вид:

$$\Delta G_{ам}^0 = v_1 \ln v_1 + \chi_1 v_1 (1 - v_1) + (1 - v_1) [\ln (1 - f_0) + 1], \quad (4)$$

где  $\chi_1$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель;  $f_0$  — параметр жесткости (относительное содержание гибких связей в цепи), который Флори считал не зависящим от концентрации растворителя и определял следующим образом:

$$f_0 = \frac{(z - 2) e^{-\varepsilon/kT}}{1 + (z - 2) e^{-\varepsilon/kT}}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  — энергия, характеризующая предпочтительность жесткой связи в цепи по сравнению с гибкой связью;  $z$  — координационное число квазирешетки.

В общем случае нельзя считать гибкость цепи не зависящей от концентрации растворителя; напротив, избирательное взаимодействие полимера с растворителем может приводить к изменению конформации цепи, делая молекулу полимера более гибкой или более жесткой в зависимости от характера полимера и растворителя [4]. Влияние растворителя на гибкость

\* Верхние индексы относятся к аморфному (ам) и кристаллическому (кр) состояниям.

можно учесть в первом приближении следующим образом:

$$f = \frac{(z-2)e^{-\frac{\epsilon}{kT} - \frac{\Delta\chi}{kT} \cdot v_1}}{1 + (z-2)e^{-\frac{\epsilon}{kT} - \frac{\Delta\chi}{kT} \cdot v_1}} = \frac{f_0 e^{-\frac{\Delta\chi}{kT} \cdot v_1}}{1 - f_0 + f_0 e^{-\frac{\Delta\chi}{kT} \cdot v_1}}, \quad (6)$$

где  $\Delta\chi$  — разность энергий, характеризующая предпочтительность взаимодействия растворителя с одной из конформаций полимера. При  $\Delta\chi = 0$  это выражение сводится к выражению Флори. Таким образом, мы априори допускаем возможность монотонного или прерывного изменения  $\chi_1$  с  $v_1$  (или температурой), что более в духе современных термодинамических теорий растворов полимеров [5].

**Кристаллическое состояние.** Нас интересует случай, когда растворитель играет роль не только пластификатора, т. е. кинетического стимулятора кристаллизации, но и активно участвует в ней. Пусть полимер, кристаллизуясь в присутствии растворителя, образует с ним общую кристаллическую решетку (которая отличается от решетки полимера и от решетки растворителя, если они способны кристаллизоваться самостоятельно), т. е. образуется некий стереокомплекс полимера с растворителем. Допустим, что в такой решетке на каждое мономерное звено полимера приходится с молекул растворителя. Свободную энергию такой системы для полимера бесконечно большой степени полимеризации можно записать в следующем виде (на моль системы):

$$\Delta G_{kp}^0 = \chi_{kp} v_1 + (cv_2 - v_1) \ln \frac{cv_2 - v_1}{cv_2} - v_1 \ln \frac{v_1}{cv_2} + \Delta G_{v_1=0}^0, \quad (7)$$

где  $\chi_{kp}$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель в кристаллической решетке;  $\Delta G_{v_1=0}^0$  — свободная энергия полимера, имеющего такую же структуру, как в стереокомплексе с растворителем, но в отсутствие растворителя.

Это выражение справедливо при  $v_1 < v_{2c}$ . При  $v_1 = v_{2c}$  решетка полностью застроена и эта концентрация отвечает минимуму свободной энергии для кристаллического состояния, хотя кристаллизация начинается при меньших концентрациях растворителя. При  $v_1 > v_{2c}$  растворитель не может встраиваться в решетку, не разрушив ее. Это можно описать, положив  $\Delta G_{kp}^0 = \infty$  при  $v_1 > v_{2c}$ .

**Жидкокристаллическое состояние.** Соответствующие выражения для жидкокристаллического состояния написать сложнее, поэтому мы ограничимся рассмотрением только нематической фазы, которую будем представлять как набор жестких параллельных палочкообразных молекул, перемешанных с растворителем (Флори называл такую фазу упорядоченной, или кристаллической [1]):

$$\Delta G_{ж.к} = RT \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} + \chi_1 n_1 v_2 \right] \quad (8)$$

Свободная энергия на моль системы для полимера бесконечно большой степени полимеризации будет иметь вид:

$$\Delta G_{ж.к}^0 = \chi_1 v_1 (1 - v_1) \quad (9)$$

Сравнивая выражения (4), (7) и (8), можно выяснить, при каких значениях параметров реализуется каждое состояние полимера. Флори показал, что упорядоченная фаза оказывается более выгодной, чем аморфная, при значениях параметра гибкости  $f_0 < 0,63$  в силу того обстоятельства, что невозможно беспорядочно упаковать достаточно жесткие «палки». Однако если взаимодействие полимера с растворителем переводит полимер в более жесткую конформацию, то в присутствии растворителя жидкоко-

кристаллическое состояние может оказаться выгодным и для более гибких в исходном состоянии полимеров.

Мы приняли свободную энергию упорядоченного палочкообразного полимера при  $v_1 = 0$  равной нулю. Для аморфного состояния, согласно Флори, при  $v_1 = 0$   $\Delta G < 0$  при  $f_0 > 0,63$  и  $\Delta G > 0$  при  $f_0 < 0,63$ . Нас

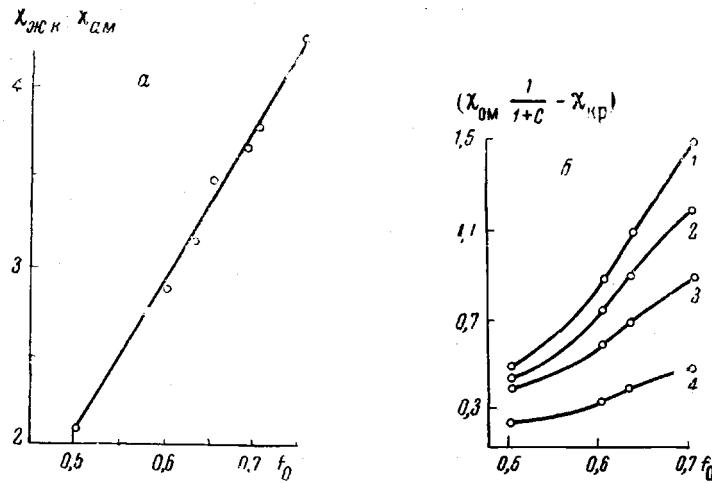


Рис. 1. Зависимость разности свободных энергий взаимодействия полимер — растворитель: *а* — в аморфной и упорядоченной фазах при концентрации растворителя  $v_1 = 0,5$  от гибкости цепи  $f_0$  и *б* — для аморфной и кристаллической фаз при значениях  $c = 1/2$  (1);  $2/3$  (2); 1 (3); 2 (4) и концентрации растворителя  $v_1 = cv_2$

интересует случай  $f_0 < 0,63$ , т. е. когда в «сухом» состоянии полимер аморфный. Чтобы получить переход в упорядоченное состояние при увеличении  $v_1$ , кривая для аморфного состояния должна хотя бы в одной точке

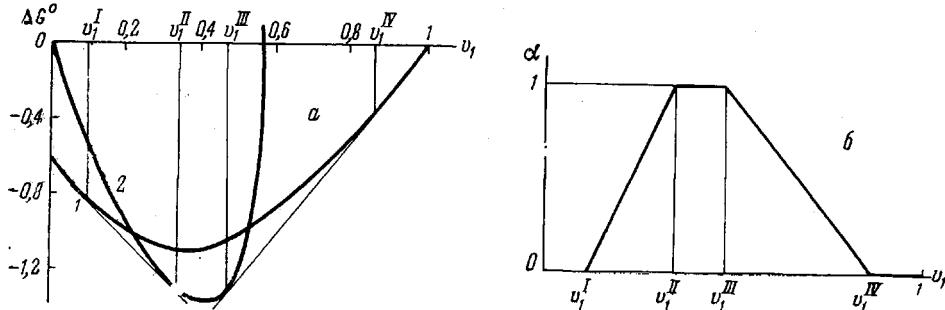


Рис. 2. *а* — Кривые зависимости свободной энергии смешения от концентрации для аморфной (1) и кристаллической (2) фаз; *б* — зависимость степени кристалличности  $\alpha$  от концентрации растворителя:

$$f_0 = 0,8; \chi_{\text{ам}} = 2kT; \chi_{\text{кр}} = -3kT; \Delta\chi = -1kT; c = 2/3$$

лежать выше кривой для упорядоченного состояния. Достаточно чтобы это выполнялось в точке  $v_1 = 0,5$ , где кривая для упорядоченного состояния имеет минимум. На рис. 1, *а* представлены минимальные значения  $\Delta\chi$  для различных  $f_0$ , при которых имеет место пересечение кривых и можно получить указанный переход. Обращают на себя внимание большие значения разностей свободных энергий взаимодействия растворителя с жесткой и гибкой конформациями полимера. Это означает, что если можно подобрать такую пару полимер — растворитель, для которой полученные критерии выполняются, то аморфный в сухом состоянии полимер при разбавлении

может образовать жидкокристаллическую (упорядоченную) фазу в результате того, что взаимодействие полимера с растворителем увеличивает жесткость цепи и тем самым способствует упорядочению молекул полимера. Но эти значения  $\Delta\chi$  вычислены в первом приближении (приближение Брэгга-Вильямса) [6]. Чтобы получить точные значения  $\Delta\chi$ , надо сделать квазихимическое приближение.

На рис. 1, б показаны минимальные значения  $\frac{1}{1+c} - \chi_{\text{кр}}$ , при кото-

рых возможен переход из аморфного состояния в кристаллическое, характеризующееся параметром  $c$ . Кривые даны для разных значений величины  $c$  в зависимости от гибкости цепи. Величины  $\frac{1}{1+c} - \chi_{\text{кр}}$  вычислены

для той концентрации растворителя, при которой кончается застраивание кристаллической решетки, т. е. для  $cv_2 = v_1$  — нижней точки кривой для кристаллического состояния. В этой точке кристаллическое состояние наиболее выгодно. Так как кривая для кристаллического состояния резко снижается к точке  $cv_2 = v_1$ , то достаточно сравнить ее с кривой для аморфного состояния именно в этой точке.

На рис. 2 представлен случай, когда полимер, не кристаллизующийся в сухом состоянии, в присутствии растворителя образует структуры типа кристаллосольватов [7]. В области концентраций  $v_1^I < v_1 < v_1^{II}$  и  $v_1^{III} < v_1 < v_1^{IV}$  аморфная и кристаллическая фазы находятся в равновесии. При увеличении концентрации растворителя от  $v_1^{II}$  до  $v_1^{III}$  застраиваются пустоты в уже закристаллизованном полимере, степень кристалличности при этом не меняется. При концентрации  $v_1^{III}$  кристаллическая решетка застроена полностью, дальнейшее разбавление приводит к аморфизации.

При определенном подборе параметров можно получить и тройной переход. На рис. 3 для примера изображен переход из аморфного в кристаллическое, а затем в жидкокристаллическое состояние. В области концентраций  $v_1^I < v_1 < v_1^{II}$  находятся в равновесии аморфная и кристаллическая фазы, а в области концентраций  $v_1^{III} < v_1 < v_1^{IV}$  — кристаллическая и жидкокристаллическая.

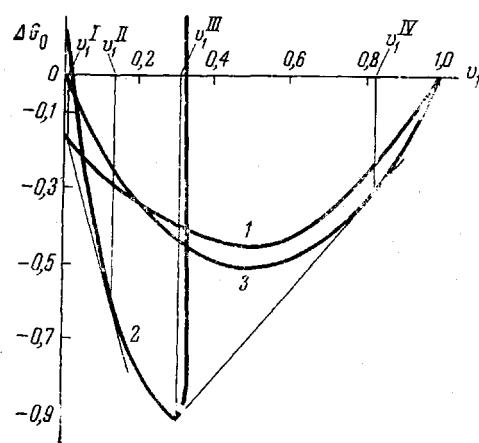


Рис. 3. Кривые зависимости изменения свободной энергии смешения от концентрации растворителя для аморфной (1), кристаллической (2) и жидкокристаллической (3) фаз:

$$f_0 = 0,7; \quad c = 0,5; \quad \chi_{\text{ам}} = -2kT; \quad \chi_{\text{кр}} = -2,5kT; \quad \Delta\chi = -5kT$$

## Выводы

Показано, что характер фазового равновесия зависит от ряда параметров ( $\chi_1, f, c$ ), которые имеют определенный физический смысл и могут быть определены экспериментально независимыми методами.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Proc. Roy. Soc. London, A234, 60, 1956.
2. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
3. P. Flory, Principles of Polymer chemistry, N. Y., 1953.
4. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Б. М. Гинзбург, Г. К. Ельяшевич, Докл. АН СССР, 179, 11, 55, 1968.
5. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A9, 1814, 1967.
6. Т. Хилл, Статистическая механика, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Б. М. Гинзбург, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорова, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 2385, 1967.

---

## THE EFFECT OF SPECIFIC INTERACTIONS POLYMER-SOLVENT ON PHASE TRANSITIONS IN POLYMER SOLUTION

*G. K. El'yashevich, S. Ya. Frenkel*

### Summary

To analyze the conditions of anomalous crystallization of some polymers taking part only at very high solvent volume fractions two corrections are introduced in the statistical-mechanical theory of Flory. First, one introduces explicitly the dependence of macromolecular flexibility on  $v_1$ . Second, as a consequence of such dependence, one assumes that the interaction parameter  $\chi_1$  is a non-monotonous function of  $v_1$  and in particular changes abruptly when the macromolecules undergoes the transition from a flexible to a rigid conformation. The analysis of phase equilibria leads to a general expression for the dependence of Gibb's free energy on  $v_1$  which predicts an existence of a crystalline phase in a finite range of  $v_1$  in the middle region of the phase diagram the lower limiting value of  $v_1$  corresponding to a highly swollen state. In other words, the bulk polymer can exist only in the amorphous state. At the right side from the crystalline region (high values of  $v_1$ ) the system exists as an isotropic solution. In a similar way, as a particular case, the formation of liquid-crystalline phase can be predicted. In both cases the polymer in the ordered phase forms a certain stereo-complex with solvent molecules.