

УДК 541.64 : 536.7 : 620.181

ТЕРМОДИНАМИКА И МОРФОЛОГИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПОЛИМЕРАХ*С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич*

Одна из основных задач науки о полимерах в данный момент состоит в создании такой теории, которая давала бы количественное описание многочисленных и разнообразных экспериментальных данных, часто кажущихся на первый взгляд даже противоречивыми. Современная теория простых жидкостей однозначно и строго описывает состояния жидкости при заданных температуре, давлении и, если известен, потенциале взаимодействия частиц, составляющих систему. Что же касается теорий полимерного состояния вещества, то они обычно дают только полукаличественные описания определенной группы опытов с рядом материалов. Трудность построения строгой количественной теории полимеров объясняется низкой повторяемостью, т. е. малой степенью совпадения экспериментальных данных, полученных на одних и тех же веществах при разных способах их приведения к одним и тем же внешним условиям, так что структура системы является функцией не только условий, но и истории системы. Существование нескольких устойчивых состояний при одних и тех же внешних параметрах обычные термодинамические теории не описывают, ибо этот факт сам по себе противоречит даваемому этими теориями определению состояния равновесия. Однако мы покажем, что можно несколько расширить определение понятия равновесия, приняв во внимание скорость происходящих процессов и оставаясь при этом в рамках термодинамики. Такой подход мы будем называть релаксационно-термодинамическим.

Другая трудность, встречающаяся при теоретическом описании полимеров, состоит в том, что всякая полимерная система, будь то раствор или ориентированное состояние, не является простой системой, состоящей из элементов, детализации структуры которых не требуется для получения уравнения состояния, как в теориях простых жидкостей. Напротив, частицы или их агрегаты, составляющие макросистему, представляют, в свою очередь, также некую систему, малую по отношению к макросистеме, но обладающую собственной структурой и внутренним потенциалом взаимодействия. Рассмотрение совокупности малых систем проведено Хиллом [1]. Во втором разделе представляется целесообразным рассмотреть возможность использования его метода для интересующих нас проблем.

Состояния равновесия и переходы между ними

«Термодинамическим равновесием называется такое состояние термодинамической системы, в котором ее параметры не меняются со временем» [2]. В это состояние «рано или поздно приходит система, находящаяся при определенных внешних условиях, так что при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы (обозначим их ξ_i) — функции внешних параметров и температуры, при которых находится наша система» [3]. Это состояние отвечает минимуму свободной энергии (термо-

динамического потенциала) системы как функции ξ . Обозначим внешние параметры системы (поле сил, давление или объем и т. д.) x_i , а под внутренними параметрами ξ , будем понимать плотность, концентрацию, размер структурных элементов и т. д. Температуру можно рассматривать как внешний параметр, если она характеризует температуру внешних тел, окружающих систему, но она может быть и внутренним параметром как характеристика среднекинетической энергии молекул самой системы. Если система находится в тепловом равновесии с внешней средой, то обе эти величины совпадают. Мы будем считать, что тепловое равновесие устанавливается значительно быстрее, чем внутренние параметры системы достигают своих равновесных значений (т. е. теплообмен с окружающей средой происходит гораздо скорее, чем процесс структурообразования в системе).

Таким образом, в равновесном состоянии

$$\xi_i = f(x_i, T) \quad (1)$$

и термодинамический потенциал системы $\Phi(\xi_i, x_i, T)$ в этом состоянии подчиняется следующим условиям:

$$\partial\Phi / \partial\xi_i = 0 \quad \{i = 1, 2, \dots, n\}; \quad \partial^2\Phi / \partial\xi_i^2 > 0 \quad (2)$$

Чем сложнее система, тем большее число внутренних параметров ее характеризует, причем для полимерных систем, обладающих большим разнообразием различных структур, эти новые внутренние параметры, характеризующие структурные элементы системы, очень важны.

Если система уравнений (2) имеет одно решение, то термодинамический потенциал имеет один минимум и система — одно равновесное состояние, так что определение равновесия, данное в начале, имеет однозначный смысл. Если же решений несколько, то самый глубокий минимум называют абсолютным равновесием, а остальные минимумы — состояниями относительного равновесия или метастабильными состояниями. Обычно в термодинамике такими состояниями пренебрегают. В полимерных же системах именно состояния относительного равновесия играют важнейшую роль, а состояние абсолютного равновесия может не представлять интереса с физической точки зрения (если это, например, распад молекул на атомы или полимера на мономеры).

Длительное пребывание полимерных систем в различных состояниях относительного равновесия связано с существованием в них устойчивых структурных элементов — надмолекулярных образований (сферолиты, кристаллиты, лучи, фибрillы и т. д.) различного типа. Устойчивость этих элементов — понятие критериальное. Время жизни таких структурных элементов оценивается в сравнении с временем эксперимента. Если за это время параметры системы сохраняются неизмененными, то такое состояние можно рассматривать как равновесное, хотя, конечно, при бесконечно долгом хранении деградация системы приведет к ее полному распаду — в состояние истинного абсолютного равновесия.

Если система, будучи выведена из состояния равновесия, пришла в неравновесное состояние [4], в котором значения внутренних параметров не удовлетворяют условию (2), возникающие при этом необратимые процессы вернут ее в начальное состояние при небольших отклонениях от равновесия. Если же отклонение было очень большим, то система может прийти не в исходное, а в другое положение равновесия, если система обладает набором таких состояний. Из рис. 1 видно, что из положения I система обязательно вернется в состояние равновесия I, из точки 2 — в состояние II, в то время как из положения 3 возможен переход как в состояние равновесия I, так и в II.

Для рассмотрения перехода из одного состояния в другое недостаточно термодинамического подхода, необходим также кинетический подход. Рассмотрим простейшую схему такого подхода. Если система переходит из

одного равновесного состояния в другое, то этот переход осуществляется через последовательность неравновесных состояний, и в этих состояниях внутренние параметры системы уже не есть функции внешних параметров и температуры. В каждый момент времени t неравновесному состоянию отвечают свои значения параметров ξ_i , и, таким образом, ξ_i будут функциями времени

$$\dot{\xi}_i = \xi_i'(t) \quad (3)$$

Рассмотрим процесс релаксации, т. е. процесс изменения во времени внутренних параметров системы при ее движении к состоянию равновесия. Пусть система имеет одно состояние равновесия с внутренними параметрами ξ_i^p . В простейшем случае зависимость $\xi_i(t)$ будет подчиняться следующему уравнению:

$$\frac{d\xi_i(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} [\xi_i(t) - \xi_i^p], \quad (4)$$

где τ_i — время релаксации параметров ξ_i , численно равное времени, за которое первоначальное отклонение параметра ξ_i от равновесного значения уменьшится в e раз.

Вообще процесс релаксации каждого параметра характеризуется не одним временем релаксации, а спектром этих времен и подчиняется более сложному закону, но основные закономерности перехода уже описываются этим уравнением.

Исходя из этих положений, в дальнейшем мы рассмотрим на конкретных примерах некоторые типы фазовых переходов в полимерах, причем попытаемся провести это рассмотрение в единстве термодинамического и релаксационного подходов.

Малые системы

Предложенный Хиллом [1] метод представления большой системы как статистического ансамбля малых систем или подсистем, разработанный им для простых веществ, можно применить и к полимерам.

Надо отметить, что разделение большой системы на подсистемы применялось и в обычной термодинамике, но там подсистемы сами представляют собой уже системы макроскопического числа частиц, и по своим свойствам неотличимы от большой системы.

Пусть большая система, например раствор полимера, состоит из m малых систем — молекул полимера, и каждая малая система состоит из n частиц — звеньев цепи макромолекулы. Таким образом, система содержит всего $N = mn$ частиц*. Для обычной системы из N молекул (твердое тело или жидкость) термодинамический потенциал Гиббса (свободная энергия) G можно записать следующим образом:

$$G = Nf(p, T), \quad (5)$$

где $f(p, T)$ — функция только температуры и давления. Соответственно, химический потенциал системы тогда равен

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = \frac{G}{N}, \quad (6)$$

* Так как всегда имеется некоторый разброс параметров, то точнее следует записать: $m = \sum_i m_i$; $N = \sum_i m_i n_i$.

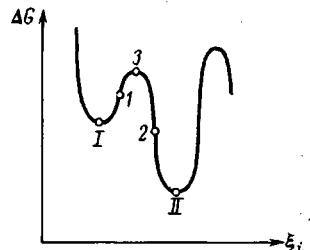


Рис. 1. Зависимость свободной энергии системы, имеющей несколько состояний равновесия, от внутреннего параметра

а энтропия

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, p} = N \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\frac{S}{N} \quad (8)$$

В термодинамике Хилла свободная энергия малой системы рассматривается в следующем виде:

$$G/m = nf(p, T) + a(p, T) n^{2/3} + b(T) \ln n + c(p, T), \quad (9)$$

где первый добавочный член связан с поверхностной свободной энергией, а два других — со степенями свободы малой системы как целого.

Как известно, химический потенциал есть изменение свободной энергии при добавлении в систему одной частицы. Но в нашем случае изменение свободной энергии, поделенное на n , при добавлении одной макромолекулы в большую систему или одной частицы — звена полимера — в малую систему будут существенно различны. Поэтому надо рассматривать два химических потенциала — макроскопический μ и микроскопический $\hat{\mu}$, так что

$$\mu = \frac{G}{N}; \quad \hat{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{p, T} = \frac{\hat{\mu} - \mu}{N} \quad (10)$$

Соответственно для энтропии имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N, p} = -\frac{S}{N}; \quad \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial T} \right)_{N, p} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{p, T} \quad (11)$$

Хилл подчеркивает, что эффекты малых систем могут особенно рельефно проявиться при фазовых переходах и в критических областях, о чем будет сказано ниже. Однако применение этого метода к полимерам требует некоторого дополнения. Дело в том, что Хилл предполагал малые системы невзаимодействующими. Это приближение справедливо только для сильно разбавленных растворов полимеров, когда можно пренебречь взаимодействием малых систем ввиду больших расстояний между клубками. Во всех же остальных случаях эти взаимодействия надо учитывать. Это можно сделать, в частности, следующим образом:

$$G = \sum_{i=1}^m \left(G_i + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m G_{ik} \right), \quad (12)$$

где G_i — внутренняя статистическая сумма малой системы, состоящей из n компонентов, а G_{ik} — термодинамический потенциал взаимодействия между малыми системами. Хилловские поправочные члены могут входить как в G_i , так и в G_{ik} .

Соответственно, любое изменение термодинамического потенциала системы в результате изменения p , T или какой-либо иной внешней переменной сложится из

$$\Delta G = \sum_{i=1}^m \left(\Delta G_i + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \Delta G_{ik} \right) \quad (13)$$

Полной автономности малых систем соответствует $\Delta G_{ik} = 0$; неравенство $\Delta G_{ik} > 0$ характеризует отклонение от независимости малых систем, и именно в этом случае разница между химическими потенциалами μ и $\hat{\mu}$ может достичь значительной величины и даже определить характер перехода.

Взаимодействие между малыми системами может оказать сильное влияние на характер перестройки как самых малых систем, так и большой системы, в частности, повлиять на времена структурной релаксации, что весьма важно для полимеров, обладающих вследствие сложности их строения при определенных значениях внешних параметров множеством различных по структуре устойчивых во времени состояний, и связанного с этим (как мы увидим в дальнейшем) явления релаксационной или структурной памяти.

Как мы уже упоминали, в дальнейшем речь пойдет о фазовых превращениях, поэтому уместно сказать несколько слов о диаграммах состояния как методе исследования фазовых равновесий (подробно см. [5]).

Фазовые диаграммы

Рассмотрим равновесие жидкость — газ при разных температурах. На семействе ван-дер-ваальсовых кривых (рис. 2) мы можем провести две новые кривые по двум группам точек. Первая группа соответствует принципам устойчивости фазы; обычно там начинается фазовый переход, изображаемый как перескок по прямой линии через метастабильные и нестабильные состояния.

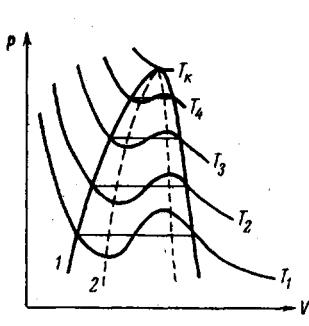


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы Ван-дер-Ваальса: $T_1 < T_2 < T_3 \dots < T_k$; T_k — критическая температура; 1 — бинодаль, 2 — спинодаль

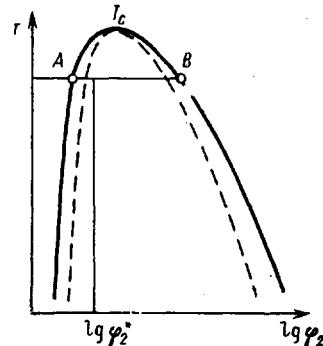


Рис. 3

Рис. 3. Кривая равновесия фаз в координатах температура — состав. Сплошная кривая — бинодаль, пунктирная — спинодаль; T_c — критическая температура, А и В — точки, определяющие составы сосуществующих фаз

бильные состояния. Соответствующая огибающая с максимумом в критической точке называется бинодалью. Однако метастабильные состояния могут быть в принципе реализованы, в отличие от тех состояний, когда дальнейший перегрев ведет к сжатию, а переохлаждение — к расширению (или, как на рис. 2, увеличение объема — к увеличению давления, или уменьшение объема — к уменьшению давления в зависимости от направления фазового перехода). Из рисунка видно, что нереализуемые состояния находятся на участках ван-дер-ваальсовых кривых между ветвями бинодали. Таким образом, экстремумы на ван-дер-ваальсовых кривых определяют границу абсолютной нестабильности фаз; их огибающая, также имеющая максимум в критической точке, называется спинодалью.

Сходным образом представления о бинодали и спинодали вводятся и для растворов (подробно см. [5], [6]). На рис. 3 изображена диаграмма состояния (фазовая диаграмма) раствора одинаковых макромолекул в низкомолекулярном растворителе (ввиду сильной асимметрии этой кривой для удобства по оси абсцисс отложен логарифм объемной доли полимера Φ_2). Пусть объемная доля полимера в растворе равна Φ_2^* . Поднимая из точки $\lg \Phi_2^*$ (на оси абсцисс) перпендикуляр до пересечения с некоторой изотер-

мой, можно определить по пересечению этой изотермы с кривой — бинодалью — составы разбавленной и концентрированной фаз при данной температуре. Видно, что составы фаз определяются температурой однозначно, однако соотношение их объемов зависит от исходной полной объемной доли полимера. Если перпендикуляр $\lg \varphi_2^* = \text{const}$ находится справа или слева от бинодали, система однофазна, т. е. и здесь бинодаль представляет собой границу устойчивости гомогенной фазы. Аналогично спинодаль характеризует границу абсолютной неустойчивости гомогенной фазы, ниже которой раствор не может быть переохлажден без расслоения на две фазы.

Здесь изображена система с верхней критической температурой смешения, не осложненная возможностями кристаллизации (о кристаллизации см. ниже). Выше критической температуры T_c раствор независимо от концентрации однофазен. В случае полярных полимеров, а также в растворах неполярных полимеров вблизи критической температуры растворителя, возможны системы с нижней критической температурой смешения (бинодаль обращена вогнутостью вверх); критическая точка — минимум этой кривой) [6, 7].

Переход глобула — клубок

Рассмотрим осаждение полимера из раствора понижением температуры ниже θ -точки. В этом случае в зависимости от способа осаждения (т. е. от пути пересечения бинодали на фазовой диаграмме) можно получить как фибриллярную структуру осадка (медленное осаждение раствора большой исходной концентрации — справа от бинодали), так и глобулярную (медленное осаждение при малых концентрациях — слева от бинодали), так что сетка образоваться не может. Последний случай связан с внутримолекулярным переходом клубок — глобула, т. е. макромолекулы выпадают «на себя», превращаясь в компактную структуру — глобулу [8, 9], и этот переход представляет собой не что иное, как потерю растворимости одной макромолекулой. При этом каждая координационная сфера из однофазной двухкомпонентной системы становится двухфазной: в идеальном случае эти фазы есть чистый полимер и чистый растворитель, в реальных случаях каждая глобула содержит некоторый процент растворителя (см. ниже). Если молекул много, то они коалесцируют, и раствор превращается в коллоидный.

Переход клубок — глобула в изолированной макромолекуле является типичным структурным переходом в малой системе. Как известно, в малой системе фазовые переходы невозможны [10], так как они осуществляются только в системах с бесконечным числом частиц. Эйзнер показал [9], что глобулирование носит фазовый характер при достаточной жесткости цепи и бесконечной степени полимеризации ($n \rightarrow \infty$). При конечном числе частиц в малой системе это явление, хотя и представляет собой скачкообразный переход из одного состояния в другое, происходит в конечном интервале температур, т. е. переход «размыт», и статистический вес промежуточных состояний не равен нулю. В то же время осаждение из раствора при наличии глобулирования (большая система) может быть истинным фазовым переходом в результате взаимодействия между макромолекулами.

Однако наиболее интересным релаксационным свойством этих систем, позволяющим понять своеобразие образующихся структур и роль способа пересечения бинодали, является устойчивость глобулярной фазы при обратном повышении температуры.

Обратный переход глобула — клубок происходит только при сильном перегреве системы (Эскин [11] наблюдал сохранение глобул даже выше θ -точки в течение нескольких часов), т. е. структура, морфология которой характерна для области гетерофазных флуктуаций [12] — метастабильной области между бинодалью и спинодалью — оказывается устойчивой и в стабильной области полной смешиваемости компонентов, которая характеризуется истинно растворенным состоянием макромолекул. Дело в том, что

выше бинодали сами глобулы являются метастабильными системами, и перегрев необходим в данном случае для преодоления потенциального барьера перехода глобула — клубок, так как надо сообщить тепловую энергию, чтобы обеспечить выигрыш свободной энергии системы, а при заданной температуре она может быть недостаточна. Однако этот переход из метастабильного состояния в равновесное может быть осуществлен не скачком, а как релаксационный процесс, время релаксации которого, т. е. время релаксации конформации клубка τ , может оказаться очень велико, ибо велик сам размер этих флюктуаций. Это время существования систем будет тем меньше, чем выше температура перегрева.

Рассмотрим типичную диаграмму состояния раствора полимера с верхней критической температурой смешения (рис. 4). Роль параметра ξ здесь играет концентрация полимера в растворе φ_2 . Тогда при некоторой температуре $T > T_c$ состояние большой системы описывается точкой с координатами (φ_2, T) . Если раствор разбавленный, т. е. макромолекулы занимают неперекрывающиеся координационные сферы, то концентрация полимера внутри малой системы будет $\varphi_2' > \varphi_2$, и ее состояние изображается другой точкой, например I . Точка O (температура T_0) соответствует такому состоянию раствора, когда вследствие набухания клубков происходит выравнивание макроскопической и микроскопической концентраций [6]. При понижении температуры путь большой системы пойдет вниз по вертикали, и температура $T = T^*$ соответствует пересечению этой вертикалью бинодали, т. е. переходу однофазного раствора в неустойчивое состояние и, следовательно, расслоению его на две жидкие фазы с концентрациями φ_2 и φ_2^* . Что касается малой системы, то вследствие сжатия клубков при понижении температуры ниже θ -точки, концентрация полимера в координационной сфере становится больше φ_2 , и путь I приводит к тому, что малая система теряет устойчивость (путь I пересекает бинодаль) при T' большей T^* , т. е. при сохранении термодинамической устойчивости большой системой. Переход в новое равновесное состояние означает для малой системы расслоение на две фазы — компактную глобулу и чистый растворитель (для малой системы расслоение на фазы с концентрациями φ_2' и φ_2'' невозможно). Концентрации полимера в глобуле φ_2' соответствуют точки между правой ветвью бинодали и $\varphi_2 = 1$; φ_2' будет тем выше, чем больше гибкость полимерной цепи (так в работе [11] для жесткоцепных полимеров φ_2' после перехода было порядка 0,1, а для гибкоцепных — близко к единице). В работе [11] обнаружен также чисто релаксационный эффект типа гистерезиса (см. выше): возвращение системы в исходное состояние с повышением температуры пойдет по пути $O - I$ только при бесконечно медленном нагревании; если, однако, нагрев ускорить, то требуется либо определенное время для преодоления внутренних сил когезии, возникших в малой системе, либо для той же цели систему надо перегреть, т. е. возвращение системы в начальное состояние пойдет при более высоких температурах, а иногда этот путь пройдет выше бинодали путь $(I - I' - I'')$. Таким образом, можно в принципе перегреть систему даже выше T_0 , сохранив раствор в состоянии «молекулярного латекса» (термин Эскина для растворов, являющихся одновременно коллоидными и молекулярно-дисперсными).

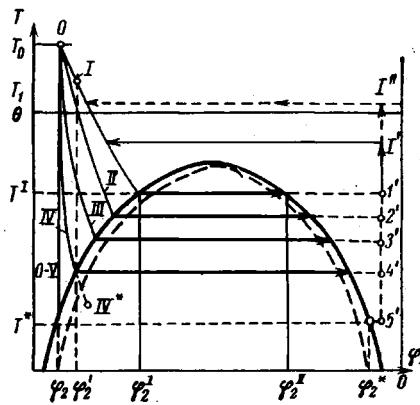


Рис. 4. Диаграмма состояния раствора полимера, характеризуемого верхней критической температурой смешения

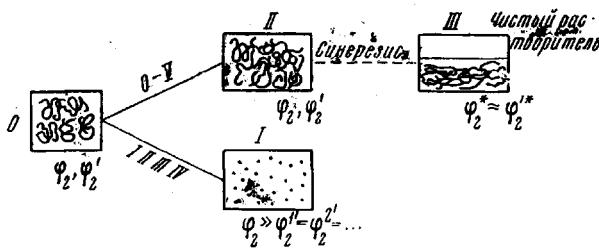


Рис. 5. Схема перехода полимерной системы в различные состояния равновесия, изображенные на рис. 4: 0 — исходное состояние, I — молекулярный латекс, II — замороженная сетка, соответствующая исходной структуре, III — сетка после синерезиса

Полагая большую систему состоящей из невзаимодействующих малых, можно формулу (13) для перехода клубок — глобула записать в следующем виде:

$$\Delta G = \sum_i \Delta G_i, \quad (14)$$

причем ΔG_i есть энергия активации процесса релаксации, а время релаксации большой системы равно τ малых систем в отсутствие взаимодействий между ними.

Рассмотрим теперь, как влияет на конечное состояние большой системы скорость ее охлаждения при несоблюдении условий обратимости перехода.

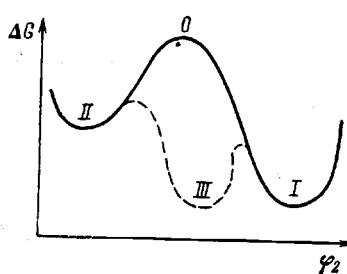


Рис. 6. Схема зависимости свободной энергии системы (рис. 5) от объемной доли полимера

Взаимодействие между малыми системами изменяет их собственные времена структурной релаксации (чем выше ϕ_2 , тем больше замедляется, за счет ΔG_{ik} , сжатие клубков). По мере увеличения скорости охлаждения (пути II — IV на рис. 4) клубки утрачивают устойчивость при все меньших значениях ϕ_2' , каждому из которых соответствует конечное состояние системы $2'$, $3'$ и т. д., так что при бесконечно быстром охлаждении (путь 0 — V) пути большой и малой систем сольются, и система в зависимости от внутренних параметров цепи либо «заморозится» в состоянии ϕ_2^* , T^* с той же конфигурационной энтропией, что

в исходном состоянии (ϕ_2, T_0), либо в результате расслоения системы перейдет в другое равновесное состояние (ϕ_2^*, T^*), из которого она не может самопроизвольно перейти в состояние $5'$ с такой же конфигурационной энтропией, как в состояниях $1' - 4'$. Состояния $1' - 4'$ представляют собой различные равновесные состояния системы, соответствующие разным скоростям изменения внешнего параметра — температуры — и характеризуемые различной структурой, энтропией и энталпийей (рис. 5). Роль внутреннего параметра ξ играет в данном случае ϕ_2' — концентрация полимера внутри координационной сферы. Тогда рис. 1 преобразуется в рис. 6, где римскими цифрами помечены те же состояния, что и на рис. 5.

При быстром охлаждении системы (путь 0 — V) основной вклад в термодинамический потенциал системы вносит потенциал взаимодействия

$$\sum_i \sum_k \Delta G_{ik}, \text{ при медленном охлаждении (путь 0 — I), напротив, главную}$$

роль играет изменение внутреннего потенциала $\sum_i \Delta G_i > \sum_i \sum_k \Delta G_{ik}$,

т. е. происходит «перекачивание» внутреннего потенциала в потенциал взаимодействия и обратно. Таким образом, при одном и том же изменении внешнего параметра (в данном случае температуры) полное изменение внутреннего параметра (ϕ_2' или энтропии S), а также самого термодинамического потенциала ΔG , зависит от скорости изменения внешнего параметра, чем и объясняется принципиальная возможность существования нескольких равновесных состояний при фиксированной концентрации полимера ϕ_2 и $T = T^*$.

Плавление и кристаллизация

Рассмотрим теперь наиболее важные фазовые переходы в полимерах — процессы плавления и кристаллизации. Кристаллизующиеся полимеры имеют, как правило, аморфно-кристаллическую структуру, т. е. представляют собой системы, состоящие из кристаллических областей (или просто упорядоченных участков — зародышей кристаллической фазы), разделенных аморфными прослойками. Наличие аморфной части создает условия для относительно легкой (по сравнению с низкомолекулярными кристаллами) перестройки и переупаковки структурных элементов системы, обеспечивая необходимый для этого свободный объем. Процесс кристаллизации представляет собой, как правило, последовательность образования и превращений различных уровней надмолекулярной организации полимера, так что каждый предыдущий (j) уровень структурной организации (например кристаллит) является по отношению к последующему ($j + 1$) уровню (в данном случае сферолиту) малой системой, и любой структурный процесс на разных уровнях характеризуется своим временем структурной релаксации $\tau_{(j)}$ и изменением термодинамического потенциала $\Delta\tilde{G}_{(j)}$. Тогда формулу (13) можно применить в следующем виде (считая $(j + 1)$ -й уровень большой системой):

$$\Delta G_{(j+1)} = \left(\sum_{i=1}^j \Delta G_{(j),i} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \Delta G_{(j)k} \right) \quad (15)$$

Полное изменение термодинамического потенциала большой системы можно записать и в другой форме

$$\Delta G_{(m)} = \sum_{(j)} \Delta G_{(j)} = \Delta G_1 + \Delta G_{2_{(B2)}} + \dots + \Delta G_{(m-1)_{B2}}, \quad (16)$$

где $\Delta G_{(j)}$ представляет собой второй член в выражении (15), уровень (1) — молекулярный, и член ΔG_1 описывает взаимодействия между молекулами. Выражение (16) отражает в общем виде существование надмолекулярной организации с относительно автономными структурными уровнями, т. е. можно говорить о структурообразовании на молекулярном уровне, об образовании более сложных структурных элементов и т. д.

Мы не будем останавливаться подробно на общем термодинамическом описании процессов плавления и кристаллизации (см. [13]), а коснемся только особенностей, которые вносят релаксационные факторы в эти процессы, а также некоторых морфологических аспектов кристаллических структур.

Последовательность образования и разрушения различных структурных уровней исследована в работе [14] на примере раствора спирального полипептида — поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в спирализующем растворителе — диоксане. В изотропном растворе при достаточной концентрации полимера ($\approx 12\%$) вначале образуются простейшие анизомерные и анизотропные структурные элементы, вероятнее всего, ассоциаты α -спиралей, неупорядоченно распределенные в объеме раствора. Их число со временем увеличивается, и они собираются в лучи (структурные элементы второго

порядка сложности [15]), образуя в результате дальнейшей агрегации лучей «жидкие» сферолиты. Генерирование новых и рост уже образовавшихся сферолитов приводят к тому, что возникает дефицит свободного объема для дальнейшего размещения сферолитов, и сферолиты распадаются на отдельные лучи. Но беспорядочное размещение в объеме раствора анизодиаметрических частиц, каковыми являются лучи, энергетически невыгодно, и система спонтанно организуется в нематическую fazу холестерического типа; при этом свободный объем системы резко сокращается. Таким образом, на пути последовательного усложнения надмолекулярной организации в некоторый момент происходит полная перестройка всей структуры образца и образование упорядоченной жидкокристаллической фазы. В данном случае имеет место суперпозиция двух процессов с разными временами релаксации: быстрый процесс образования жидких сферолитов идет на фоне медленного процесса организации всего образца в целом в жидкокристаллическую fazу. Тогда член ΔG_1 — взаимодействие между молекулами в мультиспиральном агрегате; ΔG_2 — вклад в термодинамический потенциал состоящих из таких агрегатов лучей; ΔG_3 — самих сферолитов. При этом кристаллиты сохраняются при всех перестройках в образце ($\tau_1 \gg \tau_2 \gg \tau_3$), следовательно, ΔG_1 отрицательно, постоянно по величине и $|\Delta G_1| \gg |\Delta G_2| \gg |\Delta G_3|$. При образовании лучей и сферолитов увеличивается вклад членов ΔG_2 и ΔG_3 , разрушение же сферолитной структуры приводит к исчезновению члена ΔG_3 и появлению другого члена $\Delta G_3'$, представляющего собой внутреннюю статистическую сумму для жидкокристаллической нематической fazы. Четвертым уровнем надмолекулярной организации в данном случае будут холестерические домены, а весь образец в целом — пятый уровень.

При повышении температуры можно наблюдать последовательное разрушение (плавление) надмолекулярных организаций: сначала наблюдается исчезновение холестерического порядка — первое ориентационное плавление, а затем — превращение раствора в изотропный [17], причем было установлено [18], что второе ориентационное плавление полностью обратимо. Это объясняется тем, что в данном температурном диапазоне конформация α -спирали устойчива, и происходит плавление более высоких структурных уровней (обладающих меньшими временами релаксации по сравнению с временем релаксации α -спирали), не затрагивая структуры молекул. При охлаждении раствора структура его восстанавливается.

Однако плавление оказывается необратимым при нагревании до более высоких температур или в течение более длительного времени: и то, и другое воздействие приводит к однотипной деформации дискретного релаксационного спектра, а именно, к его сжатию, в то время как при генерировании сложных структур спектр времен релаксации расширяется. Таким образом, если время нагревания достаточно велико (или достаточно высока температура), чтобы преодолеть потенциальный барьер перехода α -спираль — клубок, то молекулы претерпевают внутримолекулярный fazовый переход и приобретают конформацию клубка [19].

Ориентационное отвердевание (переход струя — волокно)

Мы рассмотрели переход системы в упорядоченное состояние — кристаллическое — при понижении температуры как способе внешнего воздействия на систему. Рассмотрим теперь переход системы в высокоориентированное состояние под действием механического поля [20]. В качестве примера возьмем кинетическое отверждение струи при продольном течении раствора — явление, состоящее в том, что при вытягивании струи из раствора или расплава полимера молекулы, находящиеся в конформации клубка, под действием гидродинамического поля сначала деформируются, а затем разворачиваются, причем при последующем отверждении струи и превращении ее в гелеобразную нить значительную роль играет

усиление межцепочных взаимодействий, резко возрастающее по мере разворачивания молекул [20, 21]. Если полимер кристаллизующийся, происходит ориентационная кристаллизация, а если некристаллизующийся — механическое стеклование по Бартеневу [22]. Из кривой течения (рис. 7) видно, что начальный участок кривой (малые градиенты скорости) отвечает тиксотропному течению [23], в то время как плавное возрастание вязкости при больших скоростях растяжения — антитиксотропному течению, которое обусловлено разворачиванием цепей, их ориентацией в потоке и усилением взаимодействий. Ориентационное отверждение растворов полимеров сопровождается выжиманием растворителя из струи, благодаря чему переход становится необратимым. Это явление «вынужденного» синерезиса [24] представляет собой расслоение изотропной жидкой системы на две фазы: первая фаза — нематическая, в которой концентрация полимера выше средней концентрации полимера в растворе, но поскольку она включает в себя весь полимер, то вторая фаза есть просто чистый растворитель. Расслоение жидкой изотропной фазы при постоянной температуре и концентрации раствора означает, что точка, описывающая состояние данной системы на фазовой диаграмме, находившаяся в однофазной области вне бинодали, не изменяя своего положения, оказалась в области двухфазной, ограниченной бинодалью. Это значит, что при наложении поля деформировалась сама бинодаль: ее левая ветвь соответствует теперь разбавленному раствору, а правая — концентрированной полимерной фазе, имеющей жидкокристаллическую структуру. Таким образом, с увеличением внешнего поля смещается граница между жидкокристаллической и изотропной фазами.

Необратимость перехода струя — волокно и сохранение ориентированного состояния после снятия поля дали повод считать это состояние в принципе неравновесным [25]. Действительно, по отношению к исходным внешним параметрам (в отсутствие поля) это состояние неравновесно. Но, наложив поле, мы изменили внешние условия, и в соответствии с этими новыми внешними параметрами система пришла в новое состояние равновесия с новыми внутренними параметрами, описывающими структуру системы и являющимися функциями новых внешних параметров, т. е. условия равновесия в присутствии поля выполняются. С точки зрения термодинамической теории Флори — Манделькерна ориентированное состояние тоже не является неравновесным: при ориентационной кристаллизации происходит повышение равновесной температуры плавления, так что при наложении внешнего поля данной температуре соответствует не расплав, а кристаллическое состояние.

При ориентационном отверждении могут иметь место и внутримолекулярные конформационные переходы типа наблюдавшихся в полипептидах α — β -превращений или клубок — β -структура. Такие переходы связанны с происходящим при растяжении уменьшением гибкости молекул [26], обусловленным разворачиванием цепей и установлением попарных контактов между ними, т. е. при наложении поля мы можем «свести» динамическую систему гибких молекул к статической системе молекул большей жесткости. Таким образом, гибкость молекул не является, как считал Ди-Марцио [27], неизменным параметром цепи. Это внутренний параметр системы, характеризующий ее структурные элементы и изменяющийся при изменении внешних условий. В качестве примера можно привести уменьшение гибкости и образование вследствие этого кристаллической

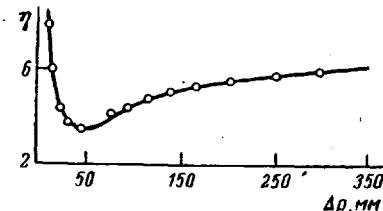


Рис. 7. Кривая течения (зависимость вязкости системы от градиента скорости) полиметилметакрилата в диметилформамиде (5,4%), полученная на струевом вискозиметре [21]

фазы (жесткие молекулы легче кристаллизуются, так как жесткие палочкообразные частицы труднее разместить беспорядочно в заданном объеме, чем гибкие, и, наоборот, они более склонны к параллельной упаковке [26]) в растворе полиоктаметилендибензимидазола в муравьиной кислоте [28]. Здесь увеличение жесткости молекул полимера объясняется их специфическим взаимодействием с растворителем: аморфный в неразбавленном состоянии полимер кристаллизуется в присутствии растворителя в некотором интервале концентраций, образуя структуры типа кристаллосольватов. Большие разбавления приводят к аморфизации вследствие увеличения свободного объема [29]. Таким образом, в данном случае кристаллизация полимера связана, и даже обусловлена, структурным превращением самой молекулы.

Заключение

Мы провели рассмотрение некоторых фазовых переходов в полимерных системах с позиций релаксационной термодинамики. В настоящем виде этот метод исследования не является еще законченной теорией, а представляет собой лишь подход, базирующийся на следующих основных положениях.

1. При описании превращений в полимерных системах можно пользоваться понятиями классической термодинамики, если считать элементами системы те структурные образования, время жизни которых велико по сравнению с временем эксперимента.

2. Конкретный способ описания должен учитывать, что структурные элементы сами являются малыми системами, взаимодействующими между собой.

3. Любая перестройка системы, вызванная изменением внешних параметров, влечет за собой изменение времен релаксации на всех уровнях организации системы, и равновесие при различных скоростях изменения внешних параметров устанавливается относительно разных структурных элементов.

4. Соответственно, конечное состояние системы, описываемое ее полной статистической суммой, зависит не только от абсолютной величины изменения внешних параметров, но и от скорости их изменения. Вклад, вносимый скоростью изменения состояния, фигурирует как пренебрежимо малая поправка в термодинамике низкомолекулярных систем, но может приобретать решающее значение в термодинамике высокомолекулярных соединений.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Hill, *Thermodynamics of small systems*. New York — Amsterdam, 1963.
2. Физический энциклопедический словарь, т. 4, «Советская энциклопедия», 1965, стр. 263.
3. М. А. Леонтьев и ч., Введение в термодинамику, ГИТЛ, 1952.
4. Д. Гроот, Термодинамика необратимых процессов, Гостехиздат, 1956.
5. Н. Томпра, *Polymer Solutions*, London, 1956.
6. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.
7. D. Patterson, G. Delmas, T. Somysky, *Polymer*, 8, 503, 1967.
8. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, *Биофизика*, 10, 3, 1965.
9. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., A11, 369, 1969.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, изд-во «Наука», 1964.
11. В. Е. Эскин, Успехи физ. н., 82, 649, 1964; В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1051, 1966.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1959.
13. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
14. В. Г. Барабанов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 162, 836, 1965.
15. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
16. C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 571, 1958; *Tetrahedron*, 13, 219, 1961.

17. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Молекул. биология, 2, 29, 1968.
18. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Би Жу-чан, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 81, 1967.
19. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, Изд-во АН СССР, 1964.
20. Е. В. Кувшинский, Диссертация, 1950.
21. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Ю. Н. Панов, С. А. Агранова и др., Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 22.
22. Г. М. Бартенев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, 1966.
23. И. Н. Влодавец, В кн. «Краткая химическая энциклопедия», т. 5, «Советская энциклопедия», 1967, стр. 142.
24. С. П. Папков, Диссертация, 1966.
25. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд. 2-е, изд-во «Химия», 1967.
26. Р. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
27. Е. А. Di Marzio, J. Chem. Phys., 66, 1563, 1962.
28. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адрюва, Высокомолек. соед., 8, 278, 1966.
29. Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 323, 1967.

THE THERMODYNAMICS AND MORPHOLOGY
OF PHASE TRANSFORMATIONS IN POLYMERS

S. Ya. Frenkel, G. K. Elyashhevich

Summary

A thermodynamic approach to phase and other structural transformations in polymers is proposed which can be visualized as a «hybrid» of the thermodynamics of irreversible processes and the thermodynamics of small systems. Using this approach it is possible to take into account directly the contribution of different structural levels of organization (molecular and supermolecular) in the gross process. Taking into account that each level is characterized by its own structural relaxation time it can be shown by analysis that the final state of the system after structural transformation is defined not only by the absolute value of the changes of the physical variables but mainly by the rapidity of these changes. Possible applications of this theory are shown by examples of phase equilibria in solutions, transformations of the statistic coils to globular structure and crystallization under static and dynamic conditions.
