

УДК 541.64:536.7

**ОБОБЩЕННАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ**

Будтов В. П.

Получены аналитические соотношения для спинодали и бинодали на фазовой диаграмме раствора полимера как без учета, так и с учетом концентрационной зависимости параметра χ . Предложен способ построения обобщенной фазовой диаграммы. Обобщенная фазовая диаграмма в предложенных координатах является общей для широкого класса гибкоцепных полимеров разной ММ в различных растворителях. Проведено сопоставление рассчитанных зависимостей с экспериментальными данными для растворов ПС в разных растворителях, ПИБ, ПЭ. Показано хорошее соответствие аналитических соотношений и экспериментальных результатов.

Хорошо известно, что простейшая теория термодинамики растворов полимеров Флори — Хаггинса, основанная на решеточной модели жидкости, позволяет рассчитывать термодинамические свойства растворов полимеров, фазовые равновесия и решать многие задачи фракционирования полимеров. Однако сопоставление теоретических и экспериментальных закономерностей показало, что необходимо предположить зависимость параметра взаимодействия χ как от концентрации полимера, так и от температуры. При этом температурная зависимость χ является экстремальной, что и позволяет описать как верхнюю, так и нижнюю критические концентрации расслаивания. Использование статистической термодинамики цепных молекул, развитой Пригожиным, в физикохимии растворов полимеров [1—3] позволило понять физический смысл зависимости χ от концентрации и T , хотя функционально основная зависимость свободной энергии от объемной концентрации ϕ и T однотипна как в «старой», так и в «новой» теории термодинамики растворов полимеров [1, 3].

Для каждой системы полимер — растворитель в результате различных величин χ и ММ фазовая диаграмма различна. Естественно, что очень заманчиво разработать способы, с помощью которых можно было бы получать фазовую диаграмму единого вида для любых полимеров в различных растворителях. В работе [4] был предложен способ получения обобщенной фазовой диаграммы в координатах $\phi/\sqrt{M} = f(T/\theta)$, где θ — температура Флори. Однако возможность получения такой диаграммы с использованием предложенных координат вызывает сомнение. Действительно, критическая точка (ϕ_0, T_0) в простейшей теории Флори — Хаггинса имеет координаты

$$\Phi_{00} = \frac{1}{1 + \sqrt{r}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta\psi} \left[\frac{1}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2r} \right], \quad (2)$$

где r — отношение мольных объемов полимера и растворителя, ψ — параметр теории. Эти соотношения неоднократно подтверждалась экспериментальными данными. Использование их показывает, что в координатах $\Phi_{00}/\sqrt{M} \sim T_0/\theta$ критическая точка будет существенно зависеть от ММ и никакой обобщенной фазовой диаграммы в координатах $\phi/\sqrt{M} = f(T/\theta)$ не должно быть получено. Кроме того, даже совмещение критических точек для разных систем полимер — растворитель еще не свидетельствует о возможности получения обобщенной фазовой диаграммы. В связи со сказанным

ным целью данной работы явилось рассмотрение возможности получения такой диаграммы.

Получение обобщенной фазовой диаграммы с использованием параметра χ , не зависящего от концентрации. Для изменения химического потенциала растворителя $\Delta\mu_0$ при растворении в нем полимера простейшая теория термодинамики растворов полимеров дает (см., например, работы [3, 5])

$$\frac{\Delta\mu_0}{kT} = \ln(1-\varphi) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi + \chi_1\varphi^2, \quad (3)$$

где χ_1 — величина, не зависящая от φ .

Уравнение спинодали дается соотношением

$$\frac{1}{1-\varphi} + \frac{1}{r\varphi} = 2\chi_1 \quad (4)$$

Для дальнейших расчетов удобно ввести параметр

$$\varepsilon = 2\chi_1 - 1 \quad (5)$$

Тогда в критических условиях

$$\varepsilon_{00} = \frac{2\sqrt{r+1}}{r} \quad (6)$$

и критическая концентрация

$$\varphi_{00} = \frac{\varepsilon_{00}}{2} \frac{1}{1 + \frac{3}{4}\varepsilon_{00}} \quad (7)$$

Естественно, что величина $\varepsilon < 0$ в области неограниченной растворимости полимера, а $\varepsilon > 0$ в области ограниченной растворимости полимера в растворителе, т. е. в области фазового разделения системы.

Будем считать, что

$$\varepsilon = \varepsilon_{00}(1+\delta), \quad (8)$$

где величина δ зависит от температуры и характеризует отклонение состояния системы от критического. Обозначим левую ветвь спинодали через φ_{1c} ($\varphi_{1c} < \varphi_{00}$), правую — через φ_{2c} ($\varphi_{2c} > \varphi_{00}$).

Рассмотрим систему вблизи критической точки, т. е. $\delta < 1$. Тогда, решая уравнение (4) с использованием соотношений (6)–(8), получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{1c} &\simeq \frac{\varepsilon_{00}}{2} [1 - \sqrt{2\delta} + \delta + \dots] \\ \varphi_{2c} &\simeq \frac{\varepsilon_{00}}{2} [1 + \sqrt{2\delta} + \delta + \dots] \end{aligned} \quad (9)$$

Легко увидеть, что в скобках соотношений (9) находится разложение в ряд величин $e^{\mp\sqrt{2\delta}}$. Учитывая высказанное, а также члены с ε_0 в уравнении (4), получаем

$$\varphi_{1c} = \frac{\varepsilon_{00}}{2} \frac{e^{-\sqrt{2\delta}} + 0,25\varepsilon_{00}}{1 + \varepsilon_{00}}; \quad \varphi_{2c} = \frac{\varepsilon_{00}}{2} \frac{e^{+\sqrt{2\delta}} + 0,25\varepsilon_{00}}{1 + \varepsilon_{00}}. \quad (10)$$

Пусть величина δ , характеризующая отклонение состояния системы от критического, дается соотношением

$$\delta = \gamma(1 - T/T_0), \quad (11)$$

где $\gamma = T_0(\partial \ln \varepsilon / \partial T)_{T=T_0}$ — численный множитель. Тогда $d\varphi_{1c}/dT \cong \pm\gamma/T_0(2\gamma(T_0-T)/T_0)^{-0.5}$ ($i=1, 2$) и при $T \rightarrow T_0$ $d\varphi_{1c}/dT \rightarrow +\infty$, $d\varphi_{2c}/dT \rightarrow -\infty$. Такое поведение φ_i свидетельствует о том, что кривые $\varphi_{1c}(\varepsilon)$ и $\varphi_{2c}(\varepsilon)$

гладко переходят одна в другую. Это соответствует экспериментальным закономерностям.

Если $\delta > 1$, то

$$\varphi_{1c} \approx \frac{\varepsilon_{00}}{4(1+\delta)}, \quad \varphi_{2c} \approx \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \quad (12)$$

Проведенные расчеты показывают, что удобными координатами для построения обобщенной фазовой диаграммы являются φ/φ_{00} и $(T-T_0)/T_0$. В таких координатах $\varphi/\varphi_{00} = f[(T-T_0)/T_0]$ существенным образом удается

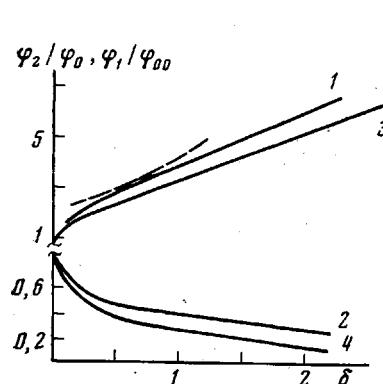


Рис. 1

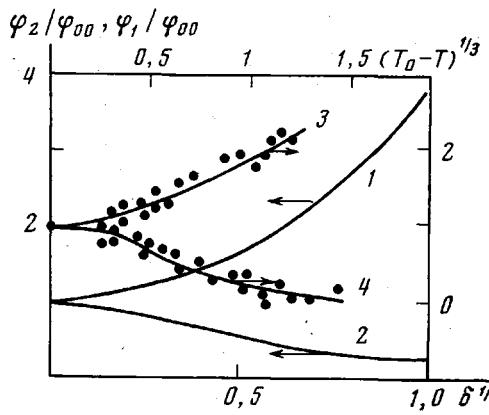


Рис. 2

Рис. 1. Рассчитанная обобщенная фазовая диаграмма: зависимости φ_2/φ_{00} (1, 3) и φ_1/φ_{00} (2, 4) от δ для $\varepsilon_{00} \approx 0$ (1, 2) и $\varepsilon_{00} = 0,8$ (3, 4). Штриховая кривая рассчитана по формулам (9) и (12)

Рис. 2. Зависимость φ_2/φ_{00} (1, 3) и φ_1/φ_{00} (2, 4) от $\delta^{1/3}$ (1, 2) и от $(T_0 - T)^{1/3}$ (3, 4) для ПС в циклогексане [9]

составить кривые спинодали для различных систем полимер — растворитель.

На рис. 1 приведены зависимости φ_{1c} и φ_{2c} от δ , рассчитанные как по формуле (10), так и по формуле (12) при разных ε_{00} . Видно, что влияние ММ (величины r) несущественно, однако заметно в области больших δ . Необходимо заметить, что полностью общую фазовую диаграмму и в этих координатах получить не удается, так как остается незначительное влияние ММ (слагаемые с ε_{00} в соотношениях (10), (12)). Интересно отметить, что вблизи критической точки (формула (10)) правая и левая ветви спинодали почти симметричны, в то время как вдали от критической точки (формула (12)) эти ветви существенно несимметричны. В то же время анализ полученных решений показывает, что как вблизи, так и вдали от критической точки существует соотношение

$$\varphi_{1c}\varphi_{2c} = \varphi_{00}^2(1-c\varepsilon_{00}), \quad (13)$$

где c — небольшая величина. Это важное соотношение свидетельствует об обратной пропорциональности φ_{1c} и φ_{2c} .

Ширина фазовой диаграммы $\varphi_{2c} - \varphi_{1c}$ в соответствии с соотношениями (10), (12) равна при $\delta < 1$

$$\varphi_{2c} - \varphi_{1c} \sim \varepsilon_{00} \sqrt{2\delta} \quad (14a)$$

и при $\delta > 1$

$$\varphi_{2c} - \varphi_{1c} \approx 3\varepsilon_{00}(1+2,67\delta) \quad (14b)$$

В некоторых работах предлагается рассматривать построение φ_{1c} как функции $(1-T/T_0)^{1/3}$. На рис. 2 приведены результаты наших расчетов в указанных координатах. Видно, что в таких координатах фазовая диаграмма имеет специфический вид. Вблизи критической точки можно

получить зависимость

$$\varphi_{ic}/\varphi_{00} = 1 \pm 0,6\delta^{1/3} + O(\delta^{2/3}) \quad (15)$$

Рассмотрим положение спинодали φ' и φ'' (левая и правая части ее). Введем $\Delta\varphi_1 = \varphi_{ic} - \varphi'$ и $\Delta\varphi_2 = \varphi_{ic} - \varphi''$. Будем считать, что $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2 < \varphi_{00}$. Тогда, разложив химические потенциалы растворителя и полимера в ряд Тейлора вблизи φ_{ic} и φ_{ic} , получаем

$$\Delta\varphi_1^2 = \Delta\varphi_2^2 \approx \varepsilon_{00}\delta/3 \quad (16)$$

и для φ' и φ'' по аналогии с соотношениями (9), (10)

$$\varphi' = \varphi_{00} \left[1 - \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \sqrt{2\delta} + \dots \right] \quad (17a)$$

$$\varphi'' = \varphi_{00} \left[1 + \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \sqrt{2\delta} + \dots \right]$$

или

$$\varphi' = \varphi_{00} e^{-1,817\sqrt{2\delta}} \quad \varphi'' = \varphi_{00} e^{1,817\sqrt{2\delta}} \quad (17b)$$

Соотношение между концентрациями полимера в разных фазах расщепившегося полимера равно

$$\ln \frac{\varphi''}{\varphi'} = 3,634\sqrt{2\delta} = 1,14 \sqrt{\gamma \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)} \quad (18)$$

Таким образом, получение аналитических соотношений для спинодали и бинодали растворов полимеров в простейших случаях позволило предложить координаты $\varphi/\varphi_{00} \sim (T-T_0)/T_0$ для построения обобщенной фазовой диаграммы.

Учет концентрационной зависимости χ от φ . Известно [1—3], что использование статистической термодинамики для растворов, а также уравнения состояния жидкости в приведенных координатах позволило понять физический смысл концентрационной и температурной зависимости χ , а также учесть неаддитивное изменение объема смеси. Здесь нас интересуют только концентрационные эффекты. Уравнение спинодали с учетом этого эффекта имеет вид (ср. с формулой (4))

$$\varphi/(1-\varphi) + \frac{1}{r} = (2\chi_1 + 3\chi_2\varphi)\varphi, \quad (19)$$

где χ_1 и χ_2 — константы взаимодействия. Здесь φ — кривая спинодали в отличие от φ_{ic} и φ_{ic} рассчитана с учетом χ_2 . Аналогичным образом вводили и новые обозначения для критической точки: φ_0 и $\varepsilon_0 = (2\chi_1 + 6\chi_2\varphi_0)|_{T=T_0}$.

С учетом слагаемого с χ_2 в уравнении (19) получаем новые выражения для критической точки ε_0 и φ_0 ($\chi_2 < 1/3$)

$$\varphi_0 = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad \varepsilon_0 = \frac{2\sqrt{x} + 1}{x}, \quad (20)$$

где вводится новый параметр

$$x = r(1 - 3\chi_2) \quad (21)$$

Соотношения (20), (21) близки к полученным ранее [5]. Соотношения (20) показывают, что координаты критической точки увеличиваются в $(1 - 3\chi_2)^{-0.5}$ раз, т. е. φ_0 , равное, как и прежде (формула (7)) $\varepsilon_0/2$, увеличивается в 1,2 и 1,58 раз при $\chi_2 = 0,1$ и 0,2 соответственно.

С учетом соотношения (21) уравнение спинодали (19) будет иметь вид

$$\frac{\varphi^2}{1-\varphi} + \frac{1}{x} - \varepsilon\varphi = 3\chi_2\varphi_0^2 \left[\frac{\varphi}{\varphi_0} - 1 \right]^2, \quad (22)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_0(1+\delta)$ (формула (11)). Видно, что, приняв правую часть уравнения равной нулю, получаем решение, даваемое соотношениями (9), (10), (12), но вместо r здесь будет χ (формула (21)). Точное решение уравнения (22) можно получить методом последовательных приближений,

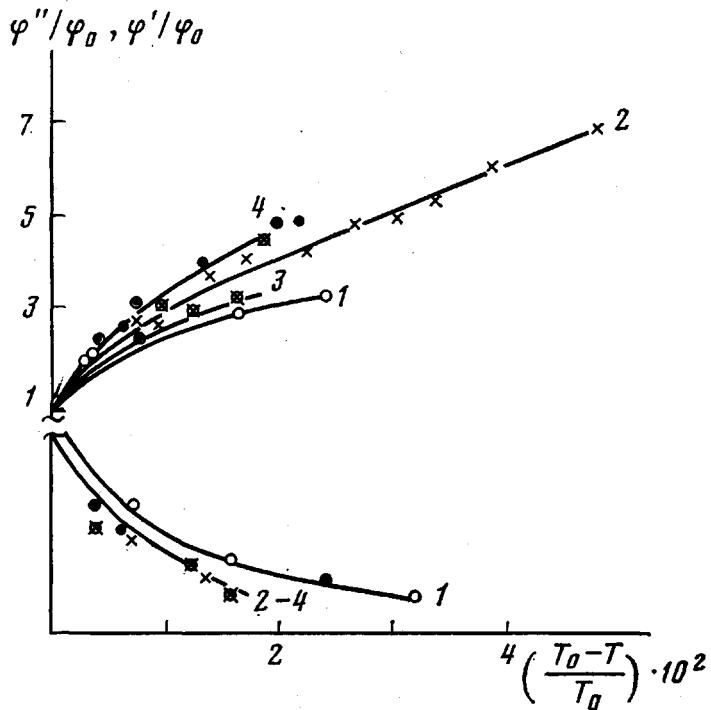


Рис. 3. Зависимость φ'/φ_0 и φ''/φ_0 от $1 - T/T_0$ для растворов ПС с $M=1 \cdot 10^4$ (1) и $(19-127) \cdot 10^4$ (2) в циклогексане и растворов ПИБ с $M=2,3 \cdot 10^4$ (3) и $(28-600) \cdot 10^{-4}$ (4) в дизобутилкетоне

т. е. правую часть уравнения (22) можно вычислить, используя предыдущее решение левой части. Первое приближение имеет вид

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{1 \pm \sqrt{2\delta(1+3\chi_2)} + \delta(1+3\chi_2)}{1 + \varepsilon_0[1 + \delta(1+3\chi_2)]}, \quad i=1, 2, \quad (23)$$

Значения величин k в уравнении (24)

Полимер	Растворитель	k	Спинодаль — бинодаль	Литература
ПС	Этилбензол	2,6; 3,2	Спинодаль	[8]
	»	6,0	Бинодаль	[8]
	Декалин	3,0	Спинодаль	[7]
	»	8,0	Бинодаль	[7]
	Циклогексан	4,5	»	[6]
	»	5,5	»	[9]
ПИБ	Дизобутилкетон	6,5	»	[11]
	Дифенилэфир	5,0 7; 7,5	Бинодаль »	[6] [10]

что совпадает функционально с решением (9), (10), только вместо ε_{00} и δ мы должны использовать ε_0 и $\delta(1+3\chi_2)$.

Ширина спинодали $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ будет равна $\Delta\varphi = \varepsilon_0 \sqrt{2\delta(1+3\chi_2)}$, т. е. с учетом эффекта χ_2 она будет больше в 1,36 и 2 раза при $\chi_2 = 0,1$ и $0,2$.

В соответствии с полученными решениями видно, что предложенные в

первой части координаты для построения обобщенной фазовой диаграммы растворов полимеров справедливы и при $\chi_2 \neq 0$. Однако необходимо брать координаты реальной критической точки φ_0 и T_0 .

Сопоставление с экспериментальными данными. При анализе экспериментальных данных мы выбрали те данные, которые показывают симметричность спинодали и бинодали вблизи критической точки (растворы фракций полимеров). На рис. 3 приведен пример построения обобщенной фазовой диаграммы для растворов ПС в циклогексане и ПИБ в дизобутилкетоне по данным работы [6]. Видно, что в координатах $\varphi/\varphi_0 \sim (1-T/T_0)$ действительно можно получить обобщенную кривую. Однако, как и предсказывают наши расчеты (ср. с рис. 1), некоторое влияние ММ остается: для низкомолекулярных образцов фазовая диаграмма более узкая. Существенно отметить, что полученные кривые практически одинаковы для растворов как ПС, так и ПИБ.

На рис. 4 приведены зависимости $\lg(\varphi_2/\varphi_0)$ ($1'-3'$) и $\lg(\varphi''/\varphi_0)$ ($1, 3-6$) от $\sqrt{1-T/T_0}$ для растворов ПС с $M=3,3 \cdot 10^6$ в декalinе ($1, 1'$) [7]; ПС в этилбензоле с $M=3,4 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n=2,6$ (2) и $M=4 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n \approx 1$ ($3, 3'$) [9]; ПИБ в дизобутилкетоне с $M=2,27 \cdot 10^7$ (4); ПС в циклогексане с $M=4,4 \cdot 10^4-127 \cdot 10^4$ (5) [6]; ПЭ в дифенилтафире с $M=153 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=12$ и $M_w=55 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=5,4$ (6) [10].

Рис. 4. Зависимость $\lg(\varphi_2/\varphi_0)$ ($1'-3'$) и $\lg(\varphi''/\varphi_0)$ ($1, 3-6$) от $\sqrt{1-T/T_0}$ для растворов ПС с $M=3,3 \cdot 10^6$ в декалине ($1, 1'$) [7]; ПС в этилбензоле с $M=3,4 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n=2,6$ (2) и $M=4 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n \approx 1$ ($3, 3'$) [9]; ПИБ в дизобутилкетоне с $M=2,27 \cdot 10^7$ (4); ПС в циклогексане с $M=4,4 \cdot 10^4-127 \cdot 10^4$ (5) [6]; ПЭ в дифенилтафире с $M=153 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=12$ и $M_w=55 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=5,4$ (6) [10]

ляется. Экспериментальные данные позволяют определить величину k

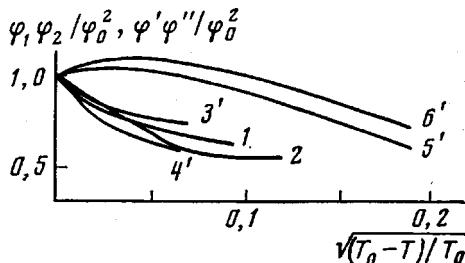
$$\lg \frac{\varphi}{\varphi_0} = k \sqrt{1-T/T_0} \quad (24)$$

как для спинодали, так и для бинодали (таблица). Величины k для спинодали имеют значения 2,6–3,2, для бинодали – 4,5–8 для разных систем в работах разных авторов. Сопоставление величин для спинодали и бинодали показывает, что их отношение (по данным одной и той же работы) составляет 2,1–2,7, что близко к теоретическому значению 1,817. Некоторое несоответствие этих величин, а также вообще величин k (для бинодали) между собой связано с влиянием полидисперсности образцов и с возможным различием в значениях χ_2 . Полидисперсность образцов особенно сильно сказывается на бинодали [10], однако здесь этот эффект не рассматривается.

На рис. 5 приведены зависимости $\varphi_1\varphi_2/\varphi_0^2$ и $\varphi'\varphi''/\varphi_0^2$ от $\sqrt{1-T/T_0}$ по данным работ [6–8]. Видно, что экспериментальные зависимости соответствуют теоретическим (соотношение (13)), хотя данные работы [6] несколько отличаются от данных работ [7, 8].

На рис. 2 приведены экспериментальные данные ϕ'/ϕ_0 как функции $(T_0 - T)^{1/2}$ [9]. Видно, что они очень хорошо повторяют характерные изгибы рассчитанной кривой. Аналогичные данные были получены и в работе [11].

Рис. 5. Зависимость $\varphi_1\varphi_2/\varphi_0^2$ (1, 2) и $\varphi'\varphi''/\varphi_0^2$ (3'-6') от $\sqrt{1-T/T_0}$ для ПС в этилбензоле (1, 2), ПС в циклогексане (3'-5') и ПИБ в диглизобутилкетоне (6')



Таким образом, проведенное сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает хорошее качественное и количественное соответствие этих результатов. Это подтверждает возможность построения обобщенной фазовой диаграммы в координатах $\phi/\phi_0 - (1-T/T_0)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson D. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3379.
2. Flory P. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 9, p. 1933.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 378.
4. Daoud M., Jannink G. J. Phys., 1976, v. 37, № 7, p. 973.
5. Фракционирование полимеров / Под ред. Кацтова М. М.: Мир, 1971.
6. Schultz A., Flory P. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 12, p. 4760.
7. Андреева В. М., Таггер А. А., Фоминых И. С., Замораева О. Л. Высокомолек. соед., А., 1976, т. 18, № 2, с. 286.
8. Kratochvíl P., Sedlacek P. Brit. Polymer J., 1977, v. 9, № 3, p. 206.
9. Krause S., Seround D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2253.
10. Koningsveld R., Staverman A. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 349.
11. Kawahava N., Kojima J., Koneko M., Chu B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2307.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10.VIII.1981

GENERALIZED PHASE DIAGRAM POLYMER — SOLVENT

Budtov V. P.

Summary

The analytical expressions for the spinodal and binodal on the phase diagram of polymer solution are derived with and without taking into account the concentration dependence of the χ parameter. The method of drawing of the generalized phase diagram is proposed. Such a diagram in proposed coordinates is general for the wide range of flexible polymers of various MM in different solvents. The calculated dependences are compared with experimental data for solutions of polystyrene, polyisobutylene and polyethylene in various solvents. The good coincidence of analytical expressions and experimental results is shown.