

УДК 541.64:539.21:532.77

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ГЕЛЬ – РАСТВОР  
ГОМОПОЛИМЕРА**

**Миронченко В. Ю., Шилов В. В., Хохлов А. Р., Липатов Ю. С.**

Найдены условия фазового равновесия сетчатого полимера, окруженного линейными полимерными цепями в присутствии общего растворителя. Рассчитаны зависимости концентрации цепей, проникших в гель, и степени набухания геля (величина, обратная объемной доле звеньев сетки) от объемной доли полимера во внешней среде.

Проблемы формирования сложных полимерных композиций типа взаимопроникающих полимерных сеток («сетка в сетке») или псевдо-взаимопроникающих сеток («линейная цепь в сетке») тесно связаны с фазовыми равновесиями в смесях соответствующих компонентов [1, 2]. В этом аспекте, в частности, была подробно рассмотрена система сетчатый полимер – линейный полимер – растворитель [3–6]. При этом было теоретически обосновано явление осмотического отбухания [3], состоящее в том, что полимерная сетка, набухшая в хорошем растворителе, уплотняется, если поместить в раствор полимера в аналогичном растворителе: часть растворителя уходит из геля. Это означает, что фазовое равновесие в гелях является весьма чувствительным к присутствию во внешней среде длинноцепных макромолекул. В работах [3–6] основное внимание было уделено случаю, когда цепи сетки и раствора имеют одну и ту же или близкую природу. В то же время для описания формирования систем типа взаимопроникающих сеток из общего растворителя наибольший интерес представляет случай гелей, находящихся в растворах макромолекул другой природы при широкой вариации параметров взаимодействия сетка – линейный полимер. Изучению термодинамики таких систем посвящена настоящая статья.

Рассматриваемая система трехкомпонентна и двухфазна: одна из фаз – полимерная сетка, набухшая в хорошем растворителе и содержащая макромолекулы, которые проникли в нее из внешней среды, вторая – раствор свободных линейных цепей в том же растворителе. Таким образом, раствор линейного гомополимера является внешней средой по отношению к гелю. Фазы могут обмениваться двумя компонентами – растворителем и линейным полимером. Равновесие в такой системе определяется условиями

$$\mu_s' = \mu_s''; \quad \mu_p' = \mu_p'', \quad (1)$$

где  $\mu_s'$ ,  $\mu_s''$ ,  $\mu_p'$  и  $\mu_p''$  – химические потенциалы растворителя в геле, во внешнем растворе и химпотенциалы линейного полимера в геле и во внешнем растворе соответственно.

Используя условия фазового равновесия, можно рассчитать степень набухания геля  $q$  и коэффициент распределения линейного компонента между фазами  $K$ , определяемые как

$$q = \varphi_1^{-1}, \quad K = \varphi_2 / \varphi_e,$$

где  $\varphi_1$  – объемная доля сетки в гелевой фазе, а  $\varphi_2$  и  $\varphi_e$  – объемные доли линейного полимера внутри и вне геля.

Для нахождения химических потенциалов компонентов и решения уравнений (1) необходимо выбрать подходящую форму выражения сво-

бодной энергии фаз. Существующие теории дают следующее выражение для свободной энергии упругодеформированной сетки (в пренебрежении различием между изобарно-изотермическим и изохорно-изотермическим потенциалами) [7]

$$\frac{F_{el}}{kT} = \frac{Av}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - Bv \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z) \quad (2)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  — степени деформации сетки вдоль осей координат относительно некоторого состояния начала отсчета, в котором цепи находятся в невозмущенной гауссовой конформации;  $v$  — число эластически эффективных цепей, которое зависит от многих факторов;  $A$  и  $B$  — численные параметры (порядка единицы).

Обозначив объемную долю сетчатого полимера в состоянии начала отсчета  $\varphi_*$ , для всестороннего набухания ( $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ ) имеем

$$\lambda^2 = (\varphi_*/\varphi_*)^{-\frac{3}{2}}$$

Считаем, что объемы мономерного звена цепей сетки, мономерного звена подвижных цепей внешнего раствора и объем молекулы растворителя совпадают и равны  $v$ . Свободная энергия упругости сетки в расчете на единицу объема в этом случае равна

$$\frac{f_{el}}{kT} = \frac{F_{el}}{kTV_r} = \frac{1}{v} \left( \frac{3}{2} \alpha \varphi_*^{-\frac{3}{2}} - \frac{3Avv}{2V_r} + \beta \ln(\varphi_*/\varphi_*) \right),$$

где  $V_r$  — объем гелевой фазы,  $\alpha = A\varphi_*^{-\frac{3}{2}}vv/V_r$ ,  $\beta = Bvv/V_r$ . Отметим, что параметры  $\alpha$  и  $\beta$  обратно пропорциональны эффективной длине цепей сетки  $N = V_r/(vv)$  [2].

Выражение для полной свободной энергии гелевой фазы, в которую проникли макромолекулы, в расчете на единицу объема принимает вид

$$f' = \frac{kT}{v} \left[ \frac{3}{2} \alpha \varphi_*^{-\frac{3}{2}} - \frac{3Avv}{2V_r} \varphi_* + \beta \varphi_* \ln(\varphi_*/\varphi_*) - (1-\varphi_1-\varphi_2) \ln(1-\varphi_1-\varphi_2) + \right. \\ \left. + \frac{\varphi_2}{n} \ln \frac{\varphi_2}{n} + \chi_1 \varphi_1 (1-\varphi_1-\varphi_2) + \chi_2 \varphi_2 (1-\varphi_1-\varphi_2) + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right], \quad (3)$$

где  $\varphi_1$  — объемная доля сетки,  $\varphi_2$  — объемная доля свободных линейных цепей в гелевой фазе,  $n$  — их степень полимеризации,  $\chi_1, \chi_2, \chi$  — параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса для пар сетка — растворитель, линейная цепь — растворитель, сетка — линейная цепь соответственно.

В выражении (3) первые три члена описывают вклад упругости сетки, четвертый и пятый — трансляционную энтропию растворителя и цепей соответственно, последующие три — взаимодействие компонентов.

Свободная энергия окружающего раствора в расчете на единицу объема берется в обычной форме Флори — Хаггинса [8]

$$f'' = \frac{kT}{v} \left[ \frac{\varphi_e}{n} \ln \frac{\varphi_e}{n} + (1-\varphi_e) \ln(1-\varphi_e) + \chi_2 \varphi_e (1-\varphi_e) \right], \quad (4)$$

где  $\varphi_e$  — объемная доля макромолекул в растворе вне геля.

Химические потенциалы, входящие в равенства (1), находятся из соотношений

$$\mu_e' = v \left( f' - \varphi_1 \frac{\partial f'}{\partial \varphi_1} - \varphi_2 \frac{\partial f'}{\partial \varphi_2} \right) \quad (5)$$

$$\mu_e'' = v \left( f'' - \varphi_e \frac{\partial f''}{\partial \varphi_e} \right) \quad (6)$$

$$\mu_p' = vn \left( f' - \varphi_1 \frac{\partial f'}{\partial \varphi_1} - \varphi_2 \frac{\partial f'}{\partial \varphi_2} + \frac{\partial f'}{\partial \varphi_1} \right) \quad (7)$$

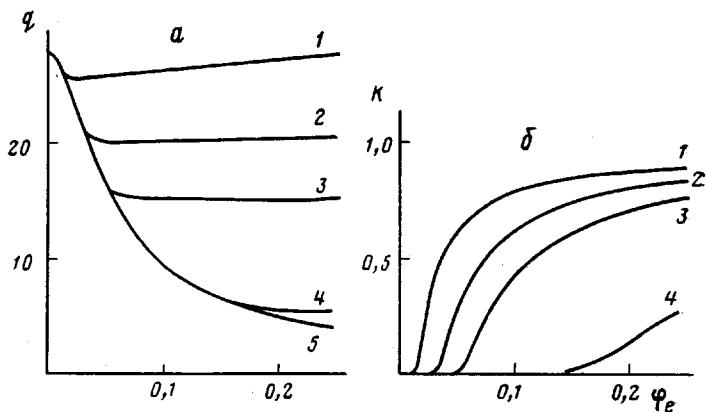


Рис. 1. Зависимости степени набухания геля  $q$  (а) и коэффициента распределения  $K$  (б) от объемной доли линейного полимера во внешнем растворе при  $n=7650$ . Здесь и на рис. 2:  $\alpha=1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\beta=3 \cdot 10^{-3}$ ;  $\chi_1=\chi_2=-0,34$  и  $\chi=-0,2$  (1);  $-0,1$  (2);  $-0,05$  (3); 0 (4);  $0,05$  (5). При  $\chi=0,05$  для любого  $\varphi_e$  из интервала  $0 < \varphi_e < 0,25$  коэффициент распределения  $K < 10^{-4}$  и в масштабе не выражается

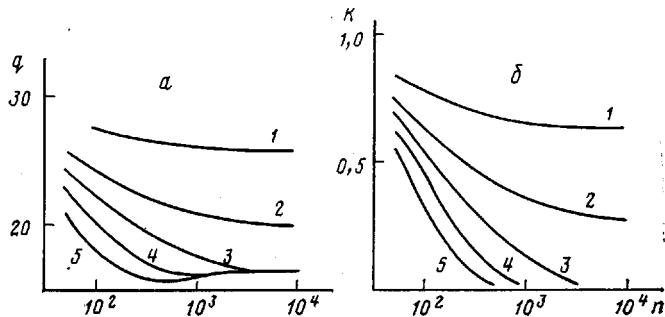


Рис. 2. Зависимости степени набухания геля  $q$  (а) и коэффициента распределения  $K$  (б) от числа мономерных звеньев цепей при  $\varphi_e=0,05$

$$\mu_p'' = vn \left( f'' - \varphi_e \frac{\partial f''}{\partial \varphi_e} + \frac{\partial f''}{\partial \Phi_e} \right) \quad (8)$$

Система уравнений (1), которая с учетом выражений (3)–(8) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \alpha \varphi_1'' + \ln \left( \frac{1-\varphi_1-\varphi_2}{1-\varphi_e} \right) + \varphi_1 (1-\beta) + (\varphi_2-\varphi_e) \left( 1 - \frac{1}{n} \right) + \\ + \chi_1 \varphi_1^2 + \chi_2 (\varphi_2^2 - \varphi_e^2) - (\chi - \chi_1 - \chi_2) \varphi_1 \varphi_2 = 0 \\ \frac{1}{n} \ln \left( \frac{\varphi_2}{\varphi_e} \right) - \ln \left( \frac{1-\varphi_1-\varphi_2}{1-\varphi_e} \right) + 2 \chi_2 (\varphi_e - \varphi_2) + (\chi - \chi_1 - \chi_2) \varphi_1 = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

была решена численно.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости степени набухания геля, находящегося в растворе линейных макромолекул, от концентрации последних во внешнем растворе и их длины при различных величинах  $\chi$ , а также соответствующие зависимости для коэффициента распределения линейных цепей между гелевой фазой и внешней средой. Параметры выбирались следующие:  $n=7650$  (для рис. 1);  $\alpha=1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\beta=3 \cdot 10^{-3}$ ;  $\chi_1=\chi_2=-0,34$ . Подобный выбор означает, что длина цепей макромолекулярного раствора существенно превышает таковую для субцепей сетки и что растворитель является хорошим как для сетки, так и для гомополимера; при этом отношение  $\alpha/\beta$  – порядка единицы [9].

Из рисунков можно сделать следующие заключения об особенностях рассматриваемой системы. Очевидно, что решающее значение для поведения системы имеет взаимодействие мономерных звеньев сетчатого по-

лимера со звеньями свободных линейных цепей. В случае отталкивания между ними ( $\chi > 0$ ) и в атермическом случае ( $\chi = 0$ ) длинные макромолекулы практически не проникают из внешнего раствора в гелевую фазу. Они только сжимают сетку своим осмотическим давлением, вызывая сильное отбухание. Однако при увеличении средства полимерных цепей раствора и сетки (уменьшении  $\chi$  в область  $\chi < 0$ ) поведение системы качественно меняется. В таком случае при достаточных концентрациях окружающего раствора линейным цепям становится термодинамически выгодно проникать в гель, и проявляется тенденция к выравниванию концентраций цепей внутри и вне геля. Проникнув в сетку, макромолекулы своим осмотическим давлением частично уравновешивают давление цепей, оставшихся снаружи, и гель перестает сжиматься при дальнейшем повышении внешней концентрации. Пороговое значение  $\Phi_e$ , после которого сетка перестает реагировать на внешние условия (сохраняет свою степень набухания  $q$ ) и «засасывает» в себя полимер, и само значение  $q$  определяются параметром термодинамического средства сетки и полимера  $\chi$ , а также длиной цепей  $n$ : чем  $\chi$  и  $n$  больше, чем большее значение  $\Phi_e$ , а степень набухания меньше. При сильном притяжении звеньев сетки и линейных макромолекул (например,  $\chi = -0,2$  (рис. 1)) отбухания нет вообще, и гель проницаем даже для очень длинных цепей.

На рис. 2 представлены зависимости величин  $q$  и  $K$  от числа звеньев в цепях раствора полимера. Видно, что зависимость  $q(n)$  при  $\Phi_e = \text{const}$  достаточно слабая, в то же время коэффициент распределения полимера между фазами убывает с ростом  $n$  очень сильно, особенно для не слишком большого термодинамического средства цепей раствора и сетки.

Явление осмотического сжатия (в случае, когда сетка непроницаема для полимера) — удобный инструмент для изучения изотропной деформации гелей, что использовалось различными авторами для изучения применимости выражения (2) [9–11] и справедливости аффинной гипотезы [12]. В работах [5, 6] указанное явление описывалось на основе масштабной теории. Рассматривались сетка и цепи идентичной химической природы, термодинамическое взаимодействие между которыми атермично:  $\chi = 0$ . Результаты, полученные для этого случая (рис. 1, 2, кривые 4), количественно согласуются с результатами работ [5, 6], а для  $\chi \neq 0$  наблюдаются не описанные ранее закономерности.

Итак, зависимость отбухания геля от средства полимерных цепей раствора и сетки (параметра  $\chi$ ) может быть очень значительной. Эта зависимость должна быть особенно выражена в том случае, когда набухание сетчатого полимера в чистом растворителе велико и когда линейные цепи внешнего раствора намного длиннее цепей сетки (рис. 2).

Наибольший практический интерес представляют псевдовзаимопроникающие сетки в сухом состоянии. Чтобы их получить на основе систем, рассмотренных в данной работе, необходимо удалить растворитель. Возникающие при этом явления чрезвычайно интересны, но выходят за рамки настоящей статьи. Отметим лишь, что при этом возникает микрофазно расслоенная неоднородная структура, однако можно ожидать, что в данном случае масштаб и степень микронеоднородностей будет существенно меньше, чем при обычном способе получения таких сеток (когда разделение на микрофазы идет одновременно с синтезом). Регулирование структуры геля и длины цепей макромолекулярного раствора дает возможность осуществления синтеза взаимопроникающих сеток со строго регулируемым размером областей фазового разделения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев, 1979. 179 с.
2. Binder K., Frisch H. L. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 2126.
3. Boyer R. F. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 9. P. 363.
4. Sakurada I., Nakajima A., Aoki H. // J. Polymer Sci. 1959. V. 35. № 129. P. 507.
5. Bastide J., Candau S., Leibler L. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 719.
6. Brochard F. // J. phys. 1981. V. 42. № 3. P. 505.
7. Dušek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. № 1. P. 1.

8. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 594 p.
9. Dušek K. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1967. V. 32. № 4. P. 1554.
10. Rijke A. M., Prins W. // J. Polymer Sci. 1962. V. 59. № 167. P. 171.
11. Mukherji B., Prins W. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 10. P. 4367.
12. Bastide J., Duplessix R., Picot C., Candau S. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 83.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5.VIII 1986

## PHASE EQUILIBRIUM IN GEL — HOMOPOLYMER SOLUTION SYSTEM

Mironchenko V. Yu., Shilov V. V., Khokhlov A. R., Lipatov Yu. S.

### Summary

Conditions of phase equilibrium of the network polymer surrounded with linear polymer chains in the presence of general solvent have been found. The dependences of the concentration of chains interpenetrating into gel and degrees of gel swelling (the value reverse to the volume fraction of network units) on the volume fraction of a polymer in external medium were calculated.