

УДК 541.64:536.7

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Тагер А. А.

Обзор

Рассмотрены различные метастабильные полимерные системы и возможность применения классической термодинамики к полимерным системам, находящимся в состоянии метастабильного равновесия.

Рассматривая вопросы устойчивости систем и фаз, многие исследователи противопоставляют стабильным равновесным системам и фазам нестабильные (неравновесные) системы, забывая о промежуточных метастабильных системах и фазах, с которыми мы фактически имеем дело. В действительности метастабильное состояние является распространенным состоянием любых систем, в том числе и полимерных, и с этим связано влияние предыстории получения полимеров и полимерных композиций на их свойства.

Согласно Пригожину и Дефею [1], метастабильной называется фаза, устойчивая по отношению ко всем бесконечно мало отличающимся от нее фазам, но имеется по крайней мере одна фаза, по отношению к которой она неустойчива. При наличии метастабильных фаз система неопределенно долго остается в равновесии и новая фаза в ней не появляется. «Очень часто мы считаем устойчивыми и собственно устойчивые и метастабильные фазы, так как эти фазы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз». В настоящее время широко используют термин «метастабильное равновесие» [2].

Время существования системы в метастабильном состоянии зависит от подвижности элементов ее структуры и прежде всего от размера молекул. Для ВМС, размеры макромолекул которых в тысячи и десятки тысяч раз больше размеров молекул низкомолекулярных веществ, метастабильное состояние типично. Классический пример — стеклообразное состояние, которое для кристаллизующихся полимеров неустойчиво по отношению к кристаллической фазе. Ко всем другим фазам оно устойчиво, и кристаллизующийся полимер может находиться в стеклообразном состоянии сколь угодно долго. Полимеры, неспособные к кристаллизации, при охлаждении также переходят в стеклообразное состояние, неустойчивое по отношению к высокозластическому состоянию. Однако время релаксации ниже температуры стеклования T_c настолько велико, что стеклообразное состояние для них является единственным возможным, т. е. по существу равновесным состоянием. Чтобы закристаллизовать застеклованный полимер с регулярно построенными макромолекулами, его надо нагреть выше T_c , т. е. кристаллизация полимера возможна в области температур между T_c и температурой плавления $T_{пл}$ полимера. На это было обращено внимание еще Каргином [3]; он считал, что кристаллизация полимеров происходит по механизму зародышебразования [4], так же как и низкомолекулярных веществ, но имеет свои особенности, связанные с конформацией макромолекул. В понятие надмолекулярной структуры, говорил он, входит не только взаимное расположение цепей, но и звеньев, т. е. конформация цепи.

Идеи Каргина получили развитие в последующих работах, обобщенных в монографии Вундерлиха [5], который пишет: «Для характеристи-

ки структуры линейного высокомолекулярного полимера, находящегося в кристаллическом состоянии, необходимо не только привести размеры кристаллов и описать их кристаллическую структуру, но дополнительно указать конформацию макромолекул». Он убедительно показывает, что уже зародыши полимерных кристаллов имеют складчатую конформацию или конформацию бахромчатой мицеллы, и что обе эти конформации метастабильны по отношению к равновесной конформации выпрямленной цепи. Однако кристаллы с метастабильными конформациями могут существовать неограниченно долгое время и не переходят в равновесные кристаллы, которые создают с помощью специальных методов. Следовательно, обычно мы имеем дело с метастабильными полимерными кристаллами.

Сам процесс кристаллизации происходит только при переохлаждении расплава или раствора, т. е. в метастабильной области. При этом скорость кристаллизации и морфология кристаллов зависят от степени переохлаждения. Существует несколько областей температур, при которых осуществляются различные механизмы зародышеобразования [5]. Так, при переохлаждении ПЭ на 15 К кристаллизация вообще не происходит; при переохлаждении на 20–30 К наблюдается только гетерогенное зародышеобразование, и доля закристаллизованного полимера очень мала. При переохлаждении на 45 К гетерогенная кристаллизация происходит интенсивно; только при переохлаждении на 70 К происходит гомогенная кристаллизация, и доля закристаллизованного ПЭ резко возрастает.

Скорость образования зародышей ПЭ изменяется со степенью переохлаждения экстремально, и при 343 К достигает очень большой величины. При дальнейшем переохлаждении и приближении к T_c скорость зародышеобразования убывает вследствие уменьшения подвижности и возрастаания вязкости (рис. 1). В зависимости от температуры экстремально изменяются скорость линейного роста кристаллов ПЭ и суммарная скорость кристаллизации. Из рис. 1 отчетливо видно, что кристаллизация происходит в области температур от T_c до $T_{пл}$. Эта метастабильная область для полимеров очень велика. Каждый кристаллизующийся полимер можно закристаллизовать при любой температуре в этой области, следовательно, температура кристаллизации не является параметром, характеризующим фазовый переход полимера.

Известно, что $T_{пл}$ метастабильных полимерных кристаллов зависит от температуры, при которой они были закристаллизованы. Плавление таких кристаллов происходит очень редко в равновесных условиях, и фазовый переход, как правило, сильно растянут по температуре. Равновесное плавление было обнаружено сравнительно недавно только для равновесных кристаллов, полученных при очень высоких давлениях. В этом случае при 414 К наблюдается резкое изменение объема ПЭ [5].

Одно из интереснейших явлений, впервые обнаруженное в работе [6], состоит в зависимости кинетики кристаллизации полимера от температуры предварительного прогревания раствора или расплава. Было показано, что приготовленный при 371 К совершенно прозрачный раствор ПЭ в ксиоле не является истинным, а представляет собой суспензию мельчайших нерастворившихся кристалликов, невидимых в световом микроскопе; эти кристаллики служат зародышами последующей кристаллизации. Это явление названо новым способом гетерогенного зародышеобразования на собственных зародышах или «самозарождением зародышей» («Self seeding»). При изменении температуры предварительного нагревания от 371 до 378 К, т. е. на 7 К, скорость кристаллизации изменяется на два порядка. Но существует температура, при которой все кристаллики полностью растворяются, и скорость кристаллизации из растворов, приготовленных выше этой температуры, остается постоянной. Предварительное нагревание оказывается не только на кинетике кристаллизации, но и на морфологии полученных кристаллов. Явление самозарождения зародышей было впоследствии обнаружено и для других систем, т. е. оно носит достаточно общий характер.

Все сказанное — яркое свидетельство влияния предыстории полимера

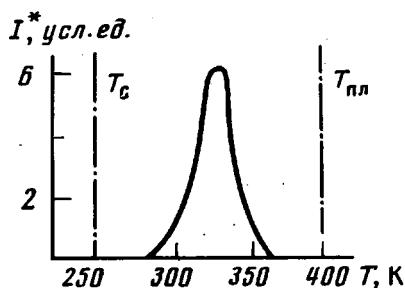


Рис. 1

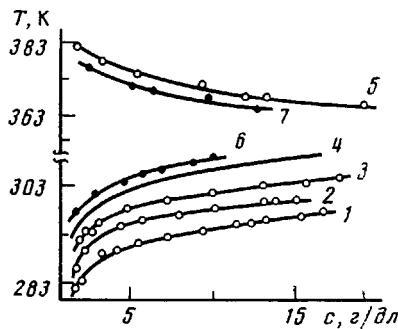


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости зародышеобразования I^* от температуры для ПЭ [5]

Рис. 2. Пограничные кривые систем ПЭО – толуол (1–5) и ПЭО – этилбензол (6, 7) [7] при скорости охлаждения 70 (1); 13,3 (2) и 1 град/ч (3, 6); 4 – равновесная кривая ликвидуса при «нулевой» скорости охлаждения; 5–7 – скорость нагревания 1 град/ч

на его структуру и, следовательно, и свойства. Это хорошо понимал Каргин. Он говорил: «Известно, что следующим этапом синтеза твердого тела после синтеза молекул является синтез структуры. В случае полимера это состоит в придании молекулам нужной формы и нужного взаимного расположения их друг относительно друга. Проблема создания структуры является одной из главных задач современной физики, во всяком случае структура твердого тела определяет свойства подавляющего количества веществ, окружающих нас. Это хорошо известно для металлов, ибо вся проблема термической обработки металлов, присадок к металлам, получение легированных сталей, вся эта проблема сводится к созданию нужных структур. Надо заметить, что мы можем остановиться на любой стадии возникновения той или иной структуры, но не нужно думать, что всегда можно дойти до образования высших структур. Поэтому при рассмотрении реального полимерного материала чрезвычайно важно знать те условия (курсив мой (А. Т.)) при которых получен данный образец полимера, так как изменение условий его получения сейчас же скажется на изменении его свойств» [3].

Влияние условий получения полимерного материала на его свойства – следствие метастабильности полимерных систем. Все, что было сделано с полимером при его приготовлении в различных условиях, замораживается при переходе в метастабильное состояние, и полимер помнит свое прошлое, так как он имеет структуру, заложенную в этом прошлом.

Все сказанное выше имеет прямое отношение к растворам полимеров, в частности, к процессам их фазового разделения, которое может происходить по типу кристалл – жидкость и жидкость – жидкость. В первом случае пограничными кривыми, отделяющими области однофазных и двухфазных систем, являются кривые ликвидуса, во втором – бинодали. Ниже них расположены области метастабильных систем, представляющие собой пересыщенные растворы, в которых возникают зародыши новой фазы. Процессы эти происходят медленно, в особенности при кристаллическом фазовом разделении, их кинетика зависит от предыстории раствора.

Замедленность фазового разделения – причина зависимости положения пограничных кривых, полученных методом точек помутнения, имеющих вид кривых ликвидуса, от скорости охлаждения раствора (рис. 2). Для получения равновесной кривой ликвидуса необходимо экстраполировать полученные данные к нулевой скорости охлаждения [7]. Аналогичное явление для растворов ПЭ наблюдали в работе [8]: кривая 2 на рис. 3 получена при изучении плавления образцов, закристаллизованных при 378 К; кривая 3 построена по температурам кристаллизации при скорости охлаждения 2 град/мин; кривая 1 получена для того же образ-

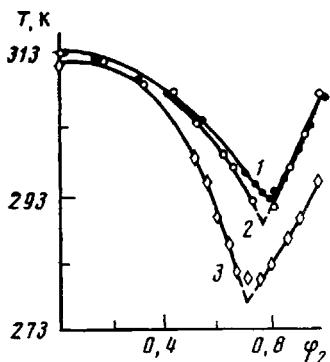


Рис. 3

Рис. 4. Пограничные кривые растворов ПЭО с $M=4 \cdot 10^4$ в CCl_4 в зависимости от времени нагревания раствора τ (а) и от скорости охлаждения раствора v_0 (б). а: $\tau=0,5$ (1), 1 (2) и 17 ч (3); скорость охлаждения 10 град/ч; 345 К; б: $v_0=5,0$ (1); 4,2 (2); 3,0 (3) и 0,063 град/ч (4); 5 — равновесная кривая ликвидуса при «нулевой» скорости охлаждения. Растворы готовили при 345 К в течение 2 ч [9]

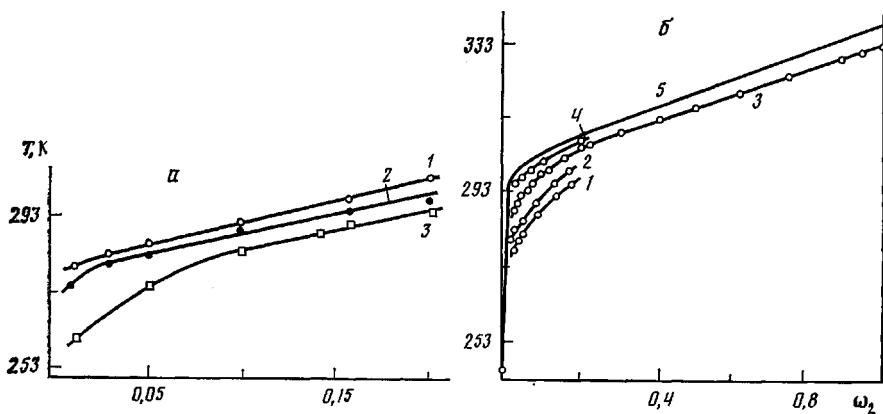


Рис. 4

ца ПЭ, на основании данных определения $T_{пл}$, экстраполированных к нулевой скорости нагревания. Все фазовые диаграммы различны. Очевидно, фазовая диаграмма, полученная по экстраполированным данным, ближе к истинной.

Большое значение при построении фазовых диаграмм кристаллизующихся полимеров имеет температура и продолжительность приготовления растворов. Здесь уже наблюдается влияние предыстории. Если не все кристаллы полимера при приготовлении раствора полностью растворились, то они служат зародышами кристаллизации, и все зависит от их количества. На рис. 4 представлены фазовые диаграммы растворов ПЭГ в CCl_4 , полученные Н. В. Коридзе методом точек помутнения. Видно, что положение пограничных кривых зависит от продолжительности нагревания раствора и от скорости охлаждения. Например, если охладить раствор ПЭО в CCl_4 быстро, то получим неравновесную кривую, выше которой находится не истинный раствор, а метастабильная коллоидная система, из которой во времени продолжают выделяться кристаллы ПЭО, что, в частности, сказывается на реакционной способности ПЭГ [9, 10].

Все это свидетельствует о метастабильности системы и о влиянии предыстории. При построении фазовых диаграмм следует убедиться в полном растворении всех кристаллов и экстраполировать данные к нулевой скорости охлаждения и нагревания. Иначе будут получаться фазовые диаграммы не для данной системы, а для данных условий ее получения.

При фазовом разделении, происходящем по типу жидкость — жидкость (аморфное разделение) пограничная кривая имеет форму бинодали, выше которой лежит область, отвечающая однофазным устойчивым системам, а ниже — метастабильным. Фазовое разделение начинается также при переохлаждении, т. е. в метастабильной области, и происходит по

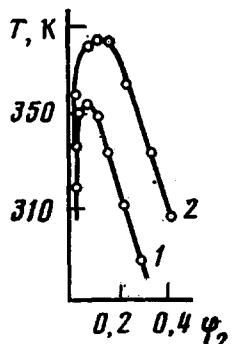


Рис. 5

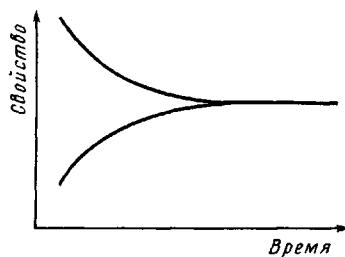


Рис. 6

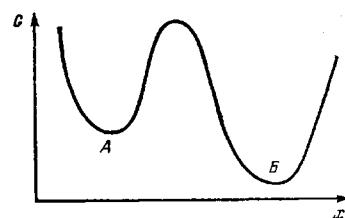


Рис. 7

Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ПВХ – дибутилфталат (1) и ПВХ – трикрезилфосфат (2) [12]

Рис. 6. Схематическое изображение изменения свойств растворов полимеров при приближении их к равновесию

Рис. 7. Зависимость энергии Гиббса системы от координаты процесса

механизму нуклеации. Бинодали получают, как правило, методом точек помутнения (методом Алексеева), и для получения равновесной кривой необходимо подойти к ней со стороны более высоких и более низких температур. При этом температуры помутнения и просветления растворов должны совпадать, что возможно достичь при медленном охлаждении и нагревании раствора или пластифицированной системы.

Однако часто и медленный темп изменения температуры не помогает. Это связано с характерным для полимеров явлением студне- или гелеобразования. Речь идет о термообратимых гелях или, по классификации Папкова [11], студнях второго типа, образующихся и при аморфном и при кристаллическом фазовом разделении при температурах ниже бинодалей и кривых ликвидуса. Это типичные метастабильные системы с огромной вязкостью, в которых макрорасслаивание происходит чрезвычайно медленно. Как хорошо сказал Папков [11], это система с незавершенным расслоением. Их образование создает впечатление необратимости в поведении растворов и пластифицированных систем. На рис. 5 представлена фазовая диаграмма систем ПВХ – пластификаторы [12]. Ниже бинодали система должна разделиться на две фазы, но вследствие образования геля этого сразу не происходит. Однако в системе постепенно идет процесс синерезиса, приводящий к фазовому разделению.

На рис. 6 схематически показано, как изменяются свойства растворов полимеров или пластифицированных систем при подходе к равновесному состоянию, например со стороны более высоких или более низких температур. Процесс достижения равновесия может быть сильно растянут во времени, но он происходит. Поэтому, например, в пластифицированных полимерных системах часто избыточное против равновесного количества пластификатора постепенно выпотевает или выкристаллизовывается на поверхности готового изделия, что приводит к нежелательным последствиям. Именно поэтому необходимо иметь правильно построенные фазовые диаграммы каждой системы полимер – пластификатор и вводить в полимер такое количество пластификатора, которое отвечает пределу его совместимости с данным полимером при температурах эксплуатации и хранения изделий.

Образование при охлаждении полимерных бинарных метастабильных систем препятствует часто осуществлению спинодального механизма распада, который может происходить только в лабильной области, т. е. ниже спинодали. Для полимерных систем, в которых фазовое разделение происходит по механизму жидкость – жидкость, область метастабильного состояния, лежащая между бинодалью и спинодалью, составляет

~3 К [13], что значительно больше, чем для смесей двух жидкостей. Но, если эта область отвечает образованию геля, то система находится в метастабильном состоянии очень долго, а спинодальный распад происходит быстро [14]. Поэтому фактически он не происходит. Для доказательства наличия спинодального механизма распада необходимо получить спинодаль и доказать соблюдение признаков этого механизма [14].

Говоря о влиянии предыстории на свойства полимеров, необходимо коснуться влияния термодинамического качества растворителя, в среде которого синтезируют полимер или формируют полимерный материал. Термодинамическое качество растворителя влияет на гибкость макромолекул. Это впервые показано Фрисман [15], а впоследствии в работе [16] было продемонстрировано изменение сегмента Куна в зависимости от качества растворителя. С ухудшением качества растворителя молекулярные клубки сжимаются, и это приводит к понижению характеристической вязкости.

В работах [17, 18] было отчетливо показано влияние качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров. С ухудшением качества растворителя вязкость концентрированных растворов гибкоцепных полимеров либо незначительно уменьшается, либо остается постоянной. Вязкость растворов полимеров с жесткими цепями с ухудшением качества растворителя возрастает тем сильнее, чем жестче цепь [18]. В разбавленных растворах растворитель влияет в основном на конформацию макромолекул, в концентрированных – главным образом на степень их агрегирования. В среде плохого растворителя всегда предпочтительнее контакты полимер – полимер, чем контакты полимер – растворитель. В результате в растворе в плохом растворителе образуются прочные ассоциаты и более сложные структуры, способствующие увеличению вязкости. Так, вязкость эквивалентных растворов ацетата целлюлозы в плохом растворителе больше, чем в хорошем в $\sim 10^4$ раз [19]. Вязкость концентрированных растворов более жесткоцепных полимеров с изменением качества растворителя может возрасти в 10^8 раз [20].

Ничего удивительного нет в том, что растворитель оказывает существенное влияние на свойства системы, в которой он присутствует. Но термодинамическое качество растворителя влияет на свойства и структуру иленок и волокон, формующихся из растворов даже после тщательного удаления растворителя. Так, изменения качество растворителя, можно изменить долговечность ацетатных пленок на 5 десятичных порядков [21].

Свойства блок-сополимеров также можно изменять в широких пределах, изменения при их получении качество растворителя по отношению к обоим блокам [22]. Огромное влияние качество растворителя оказывает на структуру и свойства сетчатых полимеров, в частности, полимерных сорбентов. Впервые это было показано при синтезе макропористых сорбентов в среде различных растворителей [23, 24]. Из работ [25, 26] следует, что с ухудшением термодинамического качества растворителя их пористость закономерно возрастает.

Изменение термодинамического качества растворителя – мощный способ регулирования структуры и свойств полимерных материалов и создания управляемых технологических систем. Вследствие разного взаимодействия различных растворителей с полимером в растворах создаются различные структуры, которые остаются в образующихся после удаления растворителей метастабильных системах, а они помнят свое прошлое.

В настоящее время системы, помнящие свое прошлое, принято называть «системами с памятью». Ими усиленно занимаются главным образом механики. Имеются попытки создать термодинамику таких систем с целью учета памяти. Такие работы обобщены в книге Дея [27]. В предисловии автор пишет: «Книга представляет обзор предпринятых в последнее время попыток разработать удовлетворительную теорию для сред, которые помнят свое прошлое». С этой целью сам Дея и другие теоретики пытаются пересмотреть ряд основных принципов классической термодинамики. Зубаревым [28] выведены уравнения, учитывающие память,

с использованием принципов классической и квантовой механики и уравнений неравновесной термодинамики.

Это направление представляется очень важным и перспективным, и его, очевидно, следует развивать для полимерных систем. Однако имеющиеся в настоящее время уравнения можно использовать только для простейших систем. В связи с этим возникает вопрос о возможности применения классической равновесной термодинамики к системам, находящимся в метастабильном равновесии. Рассмотрим это с позиции хорошо известной зависимости энергии Гиббса от координаты процесса, представленной на рис. 7. Более глубокий минимум отвечает истинно устойчивому состоянию, более мелкий — метастабильному состоянию. Объясняя эту зависимость, Кубо [29] пишет, что один минимум отвечает устойчивому равновесию, а другой — метастабильному равновесию. Из рисунка видно, что метастабильное состояние менее устойчиво, чем стабильное, но для перехода в более устойчивое состояние система должна преодолеть потенциальный барьер, что возможно, если возмущение больше величины барьера. Если оно меньше, то переход не произойдет, и система останется в состоянии метастабильного равновесия. При этом важным является соотношение между временем релаксации системы τ_p и временем опыта τ_0 . Если $\tau_p \gg \tau_0$, то метастабильная система ведет себя как равновесная, и к ней можно применять равновесную классическую термодинамику [2].

В этой связи следует упомянуть алмаз, являющийся метастабильной формой углерода. Однако никто не сомневается в возможности применения классической термодинамики к алмазу.

Классическую термодинамику с успехом применяют к кристаллам полимеров с метастабильными конформациями. Для них определяют энталпии и энтропии фазовых переходов, рассчитывают вклады в энтропию плавления ориентационной, позиционной и конформационной энтропии, находят равновесные температуры плавления метастабильных кристаллов [5] и т. д.

Термодинамическая теория растворов полимеров, развитая Флори и Хаггинсом, как и более поздняя теория растворов Пригожина — Паттерсона — Флори, основаны на принципах классической термодинамики. Их успешно применяют к растворам стеклообразных полимеров, так как начальное состояние отвечает метастабильному равновесию, а конечное — равновесному раствору. Разность энергий Гиббса этих состояний $\Delta G = G_{\text{раств}} - G_{\text{ст}}$ — это разность двух равновесных величин.

Теории, развитые в работах [30–32] и др. для блок-сополимеров, также основаны на классической термодинамике. Они позволяют рассчитать работу разделения блоков и образования метастабильной доменной структуры. Эта работа равна разности энергий Гиббса при переходе беспорядок — порядок. Рассчитанные величины сопоставляются с энергиями Гиббса разделения смесей полимеров.

То же самое относится к энергии Гиббса смешения полимеров, рассчитанной по методу Тагер [33]. Этот метод основан на фундаментальном положении термодинамики, говорящем о том, что энергия Гиббса является функцией состояния системы. Поэтому при переходе различными путями системы из одного и того же начального состояния, характеризующегося энергией Гиббса G_n в одно и то же конечное состояние с энергией Гиббса G_k разность величин $G_k - G_n = \Delta G$ одинакова и не зависит от пути процесса. На основании этого был предложен цикл термодинамических уравнений, представленных в учебниках [34, 35] и монографиях [36, 37], которые приводят к простому соотношению, позволяющему рассчитать энергию Гиббса смешения двух полимеров, отнесенную к 1 г смеси Δg_s . Эти соотношения были широко использованы в работах Тагер с сотр., Липатова с сотр., Ташмухамедова с сотр., Френкеля с сотр. и др. Такие расчеты правомочны, так как смеси полимеров обладают огромными вязкостями и находятся большей частью в метастабильном равновесии.

Физический смысл рассчитанных величин тот же, что и в работах Майера и Краузе. Это работа смешения. Если разделение блоков проис-

ходит самопроизвольно, то Δg_x этого процесса отрицательна. Следовательно, самопроизвольно эти блоки смешиваться не могут. Если два полимера смешиваются самопроизвольно, т. е. они совместимы, то Δg_x отрицательна. При отсутствии совместимости наблюдается положительное значение Δg_x .

Рассчитанные энергии Гиббса смешения показали, что их величины зависят от способа приготовления смеси, т. е. от ее предыстории. Это естественно, так как при разных способах смешения, разных температуре или концентрации растворов образуются смеси с различной структурой, т. е. конечные состояния разные. Это должно отразиться на величине энтропии смеси S и на энтропии смешения ΔS , которая входит в величину энергии Гиббса смешения ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Следовательно, смесь полимеров помнит свое прошлое, и классическая термодинамика помогает количественно оценить влияние этого прошлого.

В работе [38] была сделана попытка выделить вклад в энергию Гиббса смешения, зависящий от предыстории смеси. Для этого для двухфазной системы полимер – полимер, в которой имеются поверхности раздела, теоретически была рассчитана энергия Гиббса смешения. Классическая термодинамика была успешно применена Гиббсом к двухфазным системам при изучении адсорбции в межфазных слоях. Однако в работе [38] расчеты были произведены не по первоначальному варианту Гиббса, в котором предполагается двумерная межфазная граница, а по методу Гуггенгейма [39] в предположении, что межфазный слой имеет определенную толщину h . Было получено уравнение

$$\Delta g_x = \Delta g_0 + [\sigma + (\mu_1 dc_1 + \mu_2 dc_2)h]S_{уд}, \quad (1)$$

в котором первый член Δg_0 представляет собой энергию Гиббса смешения, зависящую только от природы полимеров, от их термодинамического сродства друг к другу. Второй член уравнения зависит от величины удельной поверхности образованной двухфазной системы $S_{уд}$ и от толщины h межфазного слоя.

При неограниченном смешении полимеров, когда отсутствует межфазная граница раздела, второй член уравнения равен нулю, и энергия Гиббса смешения равна работе, обязанной термодинамическому сродству. Если полимеры совершенно несовместимы, т. е. наблюдается «полимерофобность», то первый член уравнения равен нулю, и все определяется только вторым членом – работой образования межфазной границы, которая зависит от условий получения смеси. В промежуточных случаях играют роль оба члена и все зависит от их соотношения. Уравнение описывает прямую в координатах $\Delta g_x - S_{уд}$, что подтверждено опытом для двух систем: ПВХ – ПММА [39] и ПММА – ПК [40]. Эти данные показывают, как с помощью классической термодинамики можно учесть память системы полимер – полимер.

Влияние памяти на термодинамические свойства можно показать и для других систем. Так, при получении пленок полимера из растворов в различных растворителях или в одном растворителе, но при разных скоростях испарения, образуются метастабильные системы с разной степенью упорядоченности. Они помнят свое прошлое, и это проявляется в разных величинах теплот (энталпий) растворения их в одном и том же растворителе [25].

Стеклообразный ПС, в котором создана пористая структура, как и исходный ПС, представляет собой метастабильную систему. При температуре ниже T_c на 80 К оба ПС находятся в состоянии метастабильного равновесия, но они имеют различную структуру и поэтому взаимодействуют с растворителями по разному. Так, на изотермах сорбции паров бензола, циклогексена и циклогексана на пористом образце в начальной области имеется выпуклый участок, отсутствующий на изотерме непористого образца. Это следствие одновременно происходящих процессов набухания и физической адсорбции в порах полимера. При поглощении определенного количества растворителя набухший образец переходит в высокозластическое состояние и изотермы сливаются.

На основании таких изотерм были рассчитаны разности химических

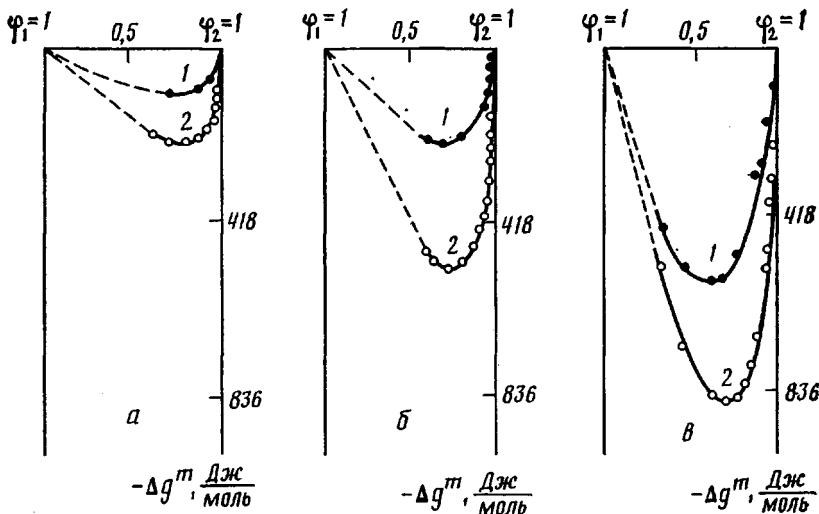


Рис. 8. Энергии Гиббса смешения пористого (1) и непористого (2) образцов ПС с циклогексаном (а), циклогексеном (б) и бензолом (в) [25]

потенциалов $\Delta\mu_1$ бензола, циклогексена и циклогесана, проникающих в фазу ПС, разности химических потенциалов $\Delta\mu_2$ ПС и энергии Гиббса смешения ПС с указанными растворителями (рис. 8). Видно, что при переходе от циклогексана к циклогексену и бензолу отрицательные значения Δg^m закономерно возрастают, т. е. сродство растворителей к ПС в этом ряду увеличивается. При этом для всех систем наблюдается разница между сродством растворителя к пористому и непористому образцам полимера. Это закономерно, ибо при расчете $\Delta\mu_2$ за стандартное состояние принимается полимер, а он имеет разную структуру. Поэтому наблюдаются разные значения $\Delta\mu_2$ и Δg^m , т. е. термодинамическое сродство полимеров к низкомолекулярным жидкостям зависит не только от их химического строения и ММ, но и от структуры.

В заключение я приношу глубокую благодарность В. П. Скрипову за полезные обсуждения материала, изложенного в статье.

ЛИТЕРАТУРА

- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика/Пер. с англ. под ред. Михайлова В. А. Новосибирск, 1966. 508 с.
- Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., 1972. 312 с.
- Каргин В. А. Современные проблемы науки о полимерах. М., 1963. 252 с.
- Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К., Раппопорт Н. Я. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 6. С. 1406.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул/Пер. с англ. под ред. Годовского Ю. К. М., 1979.
- Blendell D. J., Keller A., Kovacs A. J. // J. Polymer Sci. 1966. V. 4. № 6. P. 481.
- Тагер А. А., Вшивков С. А., Приданникова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 566.
- Smith P., Pennings A. J. // Polymer. 1974. V. 15. № 3. P. 413.
- Филиппова О. Е., Кучанов С. И., Топчиеva И. Н., Олоновский А. Н., Халатур П. Г., Плегнева С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1893.
- Philipova O. E., Kuchanov S. I., Topchieva I. N., Kabanova V. A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 8. P. 1628.
- Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 255 с.
- Тагер А. А., Иканина Т. В., Суворова А. И., Ключко О. М. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 525.
- Андреева В. М., Тагер А. А., Фоминых И. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 286.
- Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2604.
- Фрисман Э. В., Даудиеванян А. К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 13. № 8. С. 1359.
- Болчен Б. З., Эгонник В. М., Короткина О. З., Пуркина А. Е., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 564.
- Тагер А. А., Древаль В. Е. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 5. С. 888.

18. Тагер А. А., Древаль В. Е., Ботвинник Г. О., Кенина С. Б., Новицкая В. И., Сидорова Л. К., Усольцева Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1381.
19. Tager A. A. // Rheol. Acta. 1974. V. 13. N 2. S. 323.
20. Роговина Л. З., Григорьев В. А., Васильев В. Т., Слонимский П. Л. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов, 1977. С. 25.
21. Курбаналиев М., Тагер А. А., Древаль В. Е. // Механика полимеров. 1968. № 2. С. 358.
22. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
23. Millar J. R. // J. Chem. Soc. 1963. № 1. Р. 218.
24. Сайдл И., Малинский П., Душек К. // Пласт. массы. 1963. № 2. С. 7.
25. Тагер А. А., Цилипогтина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
26. Тагер А. А., Малько Е. И., Думпис Ю. Я., Федорова Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2363.
27. Дей У. А. Термодинамика простых сред с памятью/Пер. с англ. под ред. Зубарева Д. Н. М., 1974. 192 с.
28. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971. 415 с.
29. Кубо Р. Термодинамика/Пер. с англ. под ред. Зубарева Д. Н., Плакиды Н. М. М., 1970. 302 с.
30. Meier D. J. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 26. Р. 81.
31. Krause S. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. № 2. Р. 249.
32. Helfand E., Wasserman Z. R. // Polymer Engng Sci. 1977. V. 17. № 8. Р. 582.
33. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1654.
34. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М., 1978. 543 с.
35. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
36. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. I. Polymer-polymer Miscibility. N. Y., 1979. 370 р.
37. Нестров В. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 295 с.
38. Разинская И. Н., Тагер А. А., Извозчикова В. А., Адамова Л. В., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1633.
39. Гуггенгейм Е. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса/Пер. с англ. под ред. Шукарева С. А. Л.; М., 1941. 188 с.
40. Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнев А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

METASTABILITY OF POLYMERIC SYSTEMS

Tager A. A.

S u m m a r y

Various metastable polymeric systems are described and the possibility to apply the classic thermodynamics to polymeric systems being in the metastable equilibrium state is discussed.