

УДК 541.64:536.7

А. Н. Семенов, А. В. Субботин

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СМЕСЯХ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Исследованы фазовые равновесия в смесях персистентных макромолекул двух сортов в атермическом растворителе. Стерический фактор влияет на совместимость полимеров как в изотропном, так и в ЖК-состоянии, что приводит к значительному разнообразию фазовых состояний системы даже в том случае, когда силы притяжения между макромолекулами отсутствуют.

Одним из практических важных направлений физики полимеров является изучение свойств смесей полимеров в растворах и расплавах. Особенность полимерных смесей — их сильная тенденция к расслаиванию [1]. В связи с этим встает вопрос о влиянии различного рода взаимодействий на совместимость полимеров с различными механизмами и степенью гибкости.

Как правило, между незаряженными макромолекулами действуют дальнодействующие силы притяжения и силы стерического отталкивания. Ниже рассмотрен простейший атермический случай, когда силы притяжения полностью отсутствуют.

Пусть смесь двух сортов жесткоцепных полимеров с персистентным механизмом гибкости находится в атермическом растворителе. Как оказалось, даже в этом случае в системе возможно расслоение, обусловленное только стерическими силами. Для описания персистентных макромолекул будем использовать модель гибкого шланга (рис. 1) с диаметром d_A , персистентной длиной l_A и контурной длиной L для макромолекул сорта A ($L \gg l_A \gg d_A$) и с диаметром d_B , персистентной длиной l_B и контурной длиной L для макромолекул сорта B ($L \gg l_B \gg d_B$). Будем предполагать, что в растворе содержится N_A макромолекул сорта A и N_B макромолекул сорта B, а их концентрации равны соответственно c_A и c_B .

Жесткоцепные макромолекулы с $L \gg l$ имеют выраженную тенденцию к ориентационному упорядочению [2], поэтому они могут находиться как в состоянии клубка, так и в вытянутом состоянии с анизотропной функцией распределения по ориентациям.

Пусть цепи i -го сорта ($i=A, B$) характеризуются функцией распределения $f_i(\mathbf{n})$. Тогда свободную энергию во втором вириальном приближении можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 F = & TN_A \ln c_A + TN_B \ln c_B + TN_A S_A(f_A) + TN_B S_B(f_B) + \\
 & + \frac{\pi}{4} TL^2 d_A N_A c_A \rho(f_A(\mathbf{n}) | f_A(\mathbf{n}')) + \frac{\pi}{4} TL^2 d_B N_B c_B \rho(f_B(\mathbf{n}) | f_B(\mathbf{n}')) + \\
 & + \frac{\pi}{4} TL^2 (d_A + d_B) N_A c_B \rho(f_A(\mathbf{n}) | f_B(\mathbf{n}')), \tag{1}
 \end{aligned}$$

где $S_i(f_i(\mathbf{n}))$ — потери в конформационной энтропии для цепи i -го сорта при ее переходе из изотропного состояния в ориентированное с функцией распределения $f_i(\mathbf{n})$ [3].

$$S_i(f_i(\mathbf{n})) = \frac{L}{l_i} \int \frac{[\nabla_{\mathbf{n}} f_i(\mathbf{n})]^2}{4f_i(\mathbf{n})} d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad i=A, B \tag{2}$$

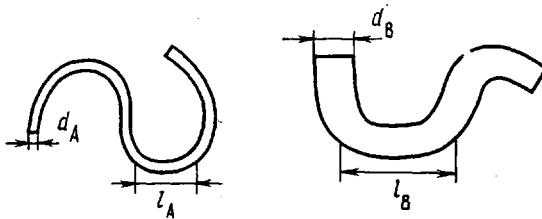


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекул с диаметрами d_A и d_B и персистентными длинами l_A и l_B

$$\rho(f_i(\mathbf{n}) | f_j(\mathbf{n}')) = \frac{4}{\pi} \int f_i(\mathbf{n}) f_j(\mathbf{n}') |\sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}| d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'}, \quad i, j = A, B \quad (3)$$

Последние три слагаемых в формуле (1) отвечают свободной энергии стерического взаимодействия макромолекул во втором вириальном приближении [3, 4]. Для функции распределения будем использовать приближение Онзагера [4]

$$f_i(\mathbf{n}) = \frac{\sqrt{\alpha_i}}{4\pi} \frac{\operatorname{ch}(\sqrt{\alpha_i} \cos \theta)}{\operatorname{sh} \sqrt{\alpha_i}}, \quad i = A, B, \quad (4)$$

где α_i – вариационный параметр; θ – угол между вектором \mathbf{n} и направлением оси ориентационного упорядочения.

Фазовые равновесия в системе можно исследовать исходя из свободной энергии (1). Для этого следует определить бинодали (кривые существования фаз), разделяющие область устойчивого и метастабильного состояний системы, и спинодали, разделяющие метастабильные и неустойчивые состояния. Спинодаль системы по отношению к расслоению определяется уравнением

$$\det \left| \left| \frac{\partial^2 F}{\partial c_i \partial c_j} \right| \right| = 0, \quad i, j = A, B \quad (5)$$

Спинодаль системы по отношению к ЖК-упорядочению определяется уравнением

$$\det \left| \left| \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right| \right| = 0, \quad i, j = A, B \quad (6)$$

Бинодали системы определяются из условия фазового равновесия, сводящегося к равенству химических потенциалов $\mu_i = \partial F / \partial N_i$ каждого сорта цепей и остаточного давления $\Pi = -\partial F / \partial V$ во всех фазах (температура T считается постоянной).

$$\overset{I}{\mu}_i = \overset{II}{\mu}_i, \quad \overset{I}{\Pi} = \overset{II}{\Pi}, \quad i = A, B \quad (7)$$

Рассмотрим поведение изотропного раствора. Для этого случая свободная энергия

$$F = TN_A \ln c_A + TN_B \ln c_B + \frac{\pi}{4} TL^2 d_A N_A c_A + \\ + \frac{\pi}{4} TL^2 d_B N_B c_B + \frac{\pi}{4} TL^2 (d_A + d_B) N_A c_B \quad (8)$$

Пусть $\Phi_i = \frac{\pi}{4} L d_i^2 c_i$ – объемная доля полимера i -го сорта. Уравнение

спинодали определяется из уравнения (5)

$$\Phi_B = \frac{d_A d_B^2}{L} \cdot \frac{d_A + 2L\Phi_A}{L(d_A - d_B)^2 \Phi_A - 2d_B d_A^2} \quad (9)$$

Введем следующие обозначения: $\varepsilon = (d_B - d_A) / d_A$, $d = d_A$, $u_i = L\varepsilon^2 \Phi_i / d$, $i = A, B$. Тогда при $|\varepsilon| \ll 1$ уравнение спинодали (9) упрощается и в глав-

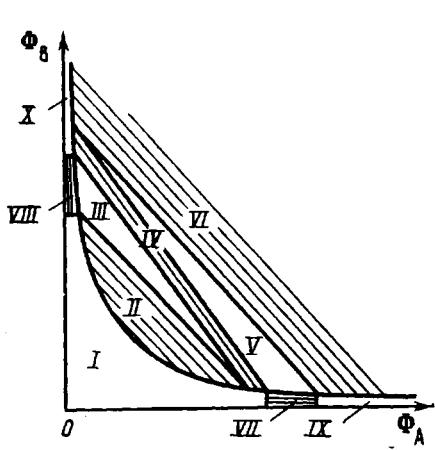


Рис. 2. Фазовая диаграмма раствора в переменных Φ_A , Φ_B при $|\epsilon| > (l/L)^2$

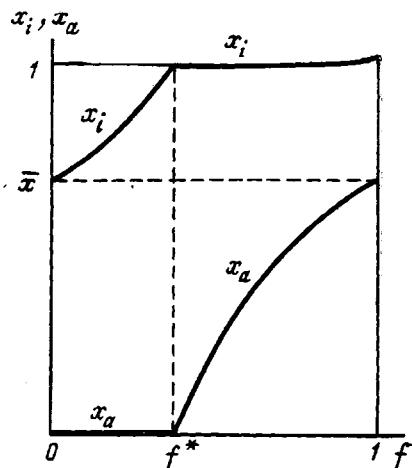


Рис. 3. Зависимость состава изотропной и анизотропной фаз от объемной доли f анизотропной фазы

ном приближении по ϵ принимает вид

$$u_B = \frac{2u_A}{u_A - 2} \quad (9')$$

Расслоение происходит при объемной доле полимера в растворе, равной $\Phi = \Phi_A + \Phi_B \approx d/L\epsilon^2$.

После расслоения раствора одна из фаз будет богата макромолекулами сорта A (фаза A), другая — макромолекулами сорта B (фаза B). Обозначим через x_1 долю макромолекул сорта A в фазе A, через x_2 — долю макромолекул сорта A в фазе B. В этих обозначениях при $|\epsilon| \ll 1$ уравнения равновесия (7) можно упростить

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)} \right] &= \frac{1}{2} u(x_1 - x_2) \\ \ln \left[\frac{1-x_1}{1-x_2} \right] &= \frac{1}{4} u(x_2^2 - x_1^2), \end{aligned} \quad (10)$$

где $u \equiv \frac{L\epsilon^2}{d} \Phi$. Если $\Phi_j^{(i)}$ — объемная доля макромолекул сорта j в фазе i , то бинодаль имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_A^{(A)} + \Phi_B^{(A)} &\approx \Phi, \quad \Phi_A^{(B)} + \Phi_B^{(B)} \approx \Phi, \\ \text{причем } \Phi_A^{(A)} &= x_1 \Phi, \quad \Phi_B^{(A)} = (1 - x_1) \Phi, \quad \Phi_A^{(B)} = x_2 \Phi, \quad \Phi_B^{(B)} = (1 - x_2) \Phi; \\ x_1(\Phi), x_2(\Phi) &— решения системы (10). \end{aligned} \quad (11)$$

Фазовая диаграмма системы в переменных Φ_A , Φ_B показана на рис. 2. Область I соответствует изотропному и однородному раствору; II — область расслоения на две изотропные фазы; области I и II разделяет кривая существования этих фаз. На фазовой диаграмме показан также ряд областей, в которых присутствуют ЖК-фазы. В области III система расслаивается на три фазы — изотропную A, изотропную B и анизотропную B; в области IV система расслаивается на две фазы — изотропную A и анизотропную B; V — область расслоения на три фазы — изотропную A, анизотропную A и анизотропную B; VI — область расслоения на две анизотропные фазы — A и B. Кроме того, на диаграмме существует несколько узких областей. В области VII система расслаивается на изотропную фазу A и анизотропную фазу A; в области VIII происходит расслоение на две фазы — изотропную B и анизотропную B; IX — область однородной анизотропной фазы A; X — область однородной анизотропной фазы B.

Фазовая диаграмма подобного типа получена экспериментально в работе [5].

Перейдем к более подробному описанию ЖК-упорядочения. Уравнение спинодали ЖК-перехода определяется из уравнения (6) после подстановки в него выражения для свободной энергии (1)

$$16 - \frac{4}{3} \left(\frac{l_A}{d_A} \Phi_A + \frac{l_B}{d_B} \Phi_B \right) = \frac{1}{36} \frac{(d_A - d_B)^2}{d_A d_B} \left(\frac{l_A}{d_A} \Phi_A \right) \left(\frac{l_B}{d_B} \Phi_B \right) \quad (12)$$

Пусть $l=l_A$, $\delta=(l_B-l_A)/l_A$, $v_A=(l/d)\Phi_A$, $v_B=(l/d)\Phi_B$. При $|\delta| \ll 1$, $|\varepsilon| \ll 1$ уравнение (12) можно упростить

$$v_A + v_B = 12 \quad (12a)$$

ЖК-переход в системе происходит при объемной доле $\Phi \sim d/l$. Сравнивая концентрации расслоения и ЖК-перехода, получаем, что при $|\varepsilon| < <(l/L)^{\frac{1}{2}}$ ЖК-переход происходит раньше фазового расслоения, а при $|\varepsilon| > <(l/L)^{\frac{1}{2}}$ сначала произойдет расслоение раствора, а затем каждая из фаз независимо перейдет к ЖК-состояние. Порядок перехода фаз в ЖК-состояние можно определить по остаточному давлению в каждой фазе в точке ее ЖК-перехода. Остаточное давление в фазе i -го сорта определяется из свободной энергии (1). Пренебрегая вкладом трансляционной энтропии и учитывая, что в каждой фазе сосредоточены макромолекулы преимущественно одного сорта, имеем

$$\Pi_i(c) = \pi/4 \cdot T L^2 d_i c^2, \quad i=A, B \quad (13)$$

Концентрация макромолекул в i -й фазе в точке ЖК-перехода равна $c_i^* = 13,4/L l_i d_i$, а остаточное давление $\Pi_i^* = \text{const}/l_i^2 d_i$. Из условия фазового равновесия следует, что первой в ЖК-состояние перейдет фаза, для которой Π_i^* меньше. В частности, при $l_A = l_B$, $d_A > d_B$ получаем, что $\Pi_A^* < <\Pi_B^*$, и первой в ЖК-состояние перейдет фаза, состоящая преимущественно из более толстых макромолекул.

Рассмотрим ЖК-переход в однородном растворе ($|\varepsilon| < <(l/L)^{\frac{1}{2}}$). Будем различать два случая: макромолекулы имеют различные диаметры и одинаковые персистентные длины ($\varepsilon \neq 0$, $\delta = 0$), или макромолекулы имеют одинаковые диаметры и разные персистентные длины ($\varepsilon = 0$, $\delta \neq 0$). Предполагается, что цепи сорта A имеют диаметр d и персистентную длину l , а сорта B – диаметр $d(1+\varepsilon)$ и персистентную длину $l(1+\delta)$.

Обозначим через x_i долю макромолекул сорта A в изотропной фазе, через x_a долю макромолекул сорта A в анизотропной фазе. Исходя из выражения для свободной энергии (1), а также учитывая, что $|\varepsilon| \ll 1$, $|\delta| \ll 1$, находим уравнения фазового равновесия. Для первого случая ($\varepsilon \neq 0$, $\delta = 0$)

$$x_i = \frac{x_a}{x_a + (1-x_a) \exp\left(-0,6 \frac{L\varepsilon}{l}\right)} \quad (14)$$

Для второго случая ($\varepsilon = 0$, $\delta \neq 0$)

$$x_i = \frac{x_a}{x_a + (1-x_a) \exp\left(-1,2 \frac{L\delta}{l}\right)} \quad (14a)$$

Уравнение бинодали в нулевом приближении

$$(v_A + v_B)_{is} = 10,5, \quad (v_A + v_B)_{an} = 11,5 \quad (15)$$

где $v_{A,is} = 10,5x_i$, $v_{B,is} = 10,5(1-x_i)$, $v_{A,an} = 11,5x_a$, $v_{B,an} = 11,5(1-x_a)$.

Особенностью ЖК-перехода в смеси является непостоянство состава изотропной и анизотропной фаз. Сначала в анизотропную фазу переходят макромолекулы одного сорта, например более жесткие при одинаковых диаметрах обоих сортов или более толстые при одинаковых персистентных длинах. После того как почти все цепи одного сорта перейдут в анизотропную фазу, к ним начнут подмешиваться цепи другого сорта, пока все макромолекулы не перейдут в ЖК-состояние.

График зависимости состава изотропной и анизотропной фаз от объемной доли f анизотропной фазы при постоянном составе раствора (средняя доля макромолекул сорта $A - \bar{x} = \text{const}$) представлен на рис. 3. Аналитически зависимость x_i и x_a от f имеет вид

$$x_i = \begin{cases} \bar{x} + 1,1\bar{x}\frac{f}{1-f}, & f < f^* \\ 1, & f \geq f^* \end{cases} \quad (16)$$

$$x_a = \begin{cases} 0, & f \leq f^* \\ \bar{x} - 0,9(1-\bar{x})\frac{1-f}{f}, & f > f^*, \end{cases}$$

где $f^* = \frac{10,5(1-\bar{x})}{10,5 + 0,9\bar{x}}$.

Однородная ЖК-фаза при определенной концентрации также может испытывать расслоение. Расслоение однородной ЖК-фазы может происходить как вследствие того, что макромолекулы разных сортов имеют различные диаметры, так и из-за различия персистентных длин. Как и в случае ЖК-перехода, будем различать два случая: $\varepsilon \neq 0, \delta = 0$ и $\varepsilon = 0, \delta \neq 0$.

Спинодаль расслоения ЖК-фазы определяется из уравнения (5) после подстановки в него выражения для свободной энергии (1) с учетом дополнительного условия минимума свободной энергии по параметрам $\sqrt{\alpha_A}, \sqrt{\alpha_B}$

$$\frac{\partial F}{\partial \sqrt{\alpha_A}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \sqrt{\alpha_B}} = 0 \quad (17)$$

Уравнение спинодали в нулевом приближении при $\varepsilon \neq 0, \delta = 0$

$$\frac{w_A w_B}{(w_A + w_B)^{4/3}} = \frac{49}{51\pi^{4/3}}, \quad (18)$$

где $w_i = (L^3 \varepsilon^6 / l d^2)^{1/2} \Phi_i$ и при $\varepsilon = 0, \delta \neq 0$

$$\frac{w_A w_B}{(w_A + w_B)^{4/3}} = \frac{49\pi^{4/3}}{8}, \quad (18a)$$

где $w_i = (L^3 \delta^6 / l d^2)^{1/2} \Phi_i$.

Объемная доля полимера в растворе, при которой происходит расслоение однородной ЖК-фазы равна $\Phi \sim (l d^2 / L^3 \varepsilon^6)^{1/2}$ при $\delta = 0$, и $\Phi \sim (l d^2 / L^3 \delta^6)^{1/2}$ при $\varepsilon = 0$.

В зависимости от ε и δ можно выделить следующий порядок следования расслоения и ЖК-перехода: при $\delta = 0, |\varepsilon| > (l/L)^{1/2}$ раствор расслаивается до ЖК-перехода, при $\delta = 0, |\varepsilon| < (l/L)^{1/2}$ раствор расслаивается после ЖК-перехода; может также существовать область при $\varepsilon \sim (l/L)^{1/2}$, когда расслоение происходит во время ЖК-перехода; при $\varepsilon = 0, |\delta| > (l/L)^{1/2}$ расслоение происходит при ЖК-переходе; при $\varepsilon = 0, |\delta| < (l/L)^{1/2}$ расслоение происходит после ЖК-перехода.

Для определения бинодали расслоения однородной ЖК-фазы необходимо решить совместно уравнения (7) и (17). Обозначим через x_1 долю макромолекул сорта A в фазе A и через x_2 долю макромолекул сорта A в фазе B . Тогда система уравнений (7) и (17) упрощается и при $|\varepsilon| < (l/L)^{1/2}, \varepsilon \neq 0, \delta = 0$

$$\ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right) = \frac{83\pi^{4/3}}{210} w^{4/3} (x_1 - x_2) (2 - x_1 - x_2) \quad (19)$$

$$\ln\left[\frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)}\right] = \frac{83\pi^{4/3}}{105} w^{4/3} (x_2 - x_1),$$

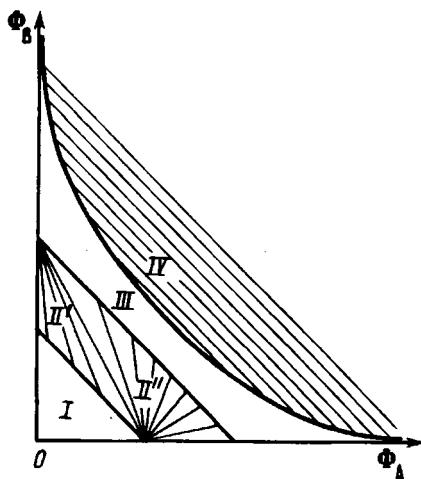


Рис. 4. Фазовая диаграмма раствора в переменных Φ_A , Φ_B при $|\varepsilon| < (l/L)^{1/2}$, $|\delta| < (l/L)^{1/2}$

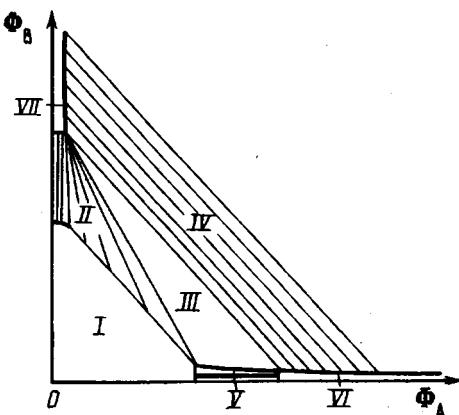


Рис. 5. Фазовая диаграмма раствора в переменных Φ_A , Φ_B при $|\varepsilon| < (l/L)^{1/2}$, $|\delta| > (l/L)^{1/2}$

где $w = (L^3 \varepsilon^6 / l d^2)^{1/2} (\Phi_A + \Phi_B)$ и при $\varepsilon = 0$, $|\delta| < (l/L)^{1/2}, \delta \neq 0$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) &= \frac{23}{140 \pi^{1/2}} w^{1/2} (x_2 - x_1) (x_1 + x_2 - 2) \\ \ln \left[\frac{x_1 (1-x_2)}{x_2 (1-x_1)} \right] &= \frac{23}{70 \pi^{1/2}} w^{1/2} (x_1 - x_2), \end{aligned} \quad (19a)$$

где $w = (L^3 \delta^6 / l d^2)^{1/2} (\Phi_A + \Phi_B)$.

Уравнения бинодали аналогичны уравнениям (11), но в данном случае $x_1(\Phi)$ и $x_2(\Phi)$ определяются из уравнений (19) и (19a).

Если ЖК-переход начинается раньше фазового расслоения, то в зависимости от параметров макромолекул могут существовать фазовые диаграммы двух типов. Один тип диаграммы (а) соответствует случаю, когда расслоение происходит после того, как произошел ЖК-переход, другой тип диаграмм соответствует случаю (б), когда расслоение происходит во время ЖК-перехода.

Фазовая диаграмма (а) в переменных $\Phi_A - \Phi_B$ представлена на рис. 4. Область I соответствует однородному изотропному раствору; области II' и II'' соответствуют ЖК-переходу, причем в области II' раствор расслаивается на анизотропную фазу, богатую полимерами сорта B, и изотропную фазу, состоящую из полимеров обоих сортов, в области II'' раствор расслаивается на изотропную фазу, богатую макромолекулами сорта A, и анизотропную фазу, состоящую из макромолекул обоих сортов; область III соответствует однородной анизотропной фазе; в области IV система расслаивается на две фазы — анизотропную A и анизотропную B. Области III и IV разделяет кривая сосуществования этих фаз.

Фазовая диаграмма (б) представлена на рис. 5. Область I соответствует однородному изотропному раствору; в области II раствор расслаивается на анизотропную фазу, богатую макромолекулами сорта B, и изотропную фазу, состоящую из макромолекул обоих сортов; в области III система расслаивается на три фазы — анизотропную B, анизотропную A и изотропную A; в области IV раствор расслаивается на анизотропную фазу A и анизотропную фазу B; V — область расслоения на изотропную фазу A и анизотропную фазу A; VI — область однородной анизотропной фазы A; VII — область однородной анизотропной фазы B.

Таким образом, результаты расчета показывают сильную несовместимость макромолекул разных сортов в изотропном и ЖК-состоянии, причем рассмотренные эффекты расслоения вызваны исключительно стерическим взаимодействием макромолекул. В рамках приближения среднего поля

гибкость цепи не сказывается на совместимости полимеров в изотропной фазе, хотя при последовательном учете флуктуаций такое влияние должно быть. В случае же ЖК-состояния раствора гибкость оказывает сильное влияние на совместимость полимеров.

Авторы признательны А. Р. Хохлову за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. *Odijk T.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2313.
3. *Khokhlov A. R.* // Physica. A. 1981. V. 108. № 2/3. P. 546.
4. *Onsager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
5. *Marsano E., Bianchi E., Ciferri A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2886.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.03.88

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

A. N. Semenov, A. V. Subbotin

PHASE EQUILIBRIA IN MIXTURES OF RIGID POLYMERS

Summary

Phase equilibria in mixtures of persistent macromolecules of two types in athermal solvent has been studied. The steric factor affects essentially compatibility of polymers both in isotropic and LC states resulting in variation of phase states of the system even for the case of the absence of attraction forces between macromolecules.