

О СОВМЕСТИМОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С ЖЕСТКОЙ И ГИБКОЙ ЦЕПЬЮ

Ныркова И. А., Хохлов А. Р.

Проблема улучшения совместимости химически различающихся полимерных веществ имеет общий характер [1]. Известно, что в смесях гибких полимеров даже очень небольшая энергетическая невыгодность контакта звеньев различных макромолекул приводит к фазовому расслоению [2]. Еще более сильная несовместимость имеет место в смесях гибкого и жесткого полимеров: в этом случае фазовое разделение происходит даже в «атермической» смеси, т. е. в отсутствие каких-либо энергетических взаимодействий [3]. При этом отсылающиеся жесткоцепные макромолекулы образуют нематическую фазу. Совместимость не улучшается и при значительном разбавлении смеси жесткий полимер + гибкий полимер. Как показано в работе [3], при наличии фазового расслоения гибкоцепной полимер в нематическую фазу в сколько-нибудь значительных количествах не попадает. Во многих случаях это обстоятельство не позволяет решить практически важную проблему введения гибких макромолекул в волокна на основе жесткоцепных полимеров с целью улучшения их физико-механических характеристик [4].

Недавно был предложен эффективный способ улучшения совместимости смесей гибких полимеров — введение небольшой доли заряженных звеньев в цепь одного из компонентов смеси [5]. В настоящем сообщении мы покажем, что этот способ может быть использован и для улучшения совместимости в системе жесткий полимер + гибкий полимер, в частности для введения гибкоцепных макромолекул в нематический раствор или расплав жесткоцепных полимеров.

Для простоты будем проводить вычисления в рамках решеточной модели, принятой в работе [3]. Пусть имеется «атермическая» смесь (расплав) макромолекул гибкоцепного полимера из N_b звеньев (цепи которого моделируются случайным блужданием, покрывающим N_b ячеек решетки) и жесткоцепного полимера, представляющего собой свободно-сочлененные цепи из N_a прямолинейных сегментов, каждый из которых покрывает x_a ячеек решетки. Предположим, что либо жесткие, либо гибкие макромолекулы содержат заряженные звенья, т. е. одна из каждого m последовательных ячеек решетки, занятых этими макромолекулами, несет заряд $+e$. Разумеется, поскольку вся система в целом должна быть электронейтральной, в смеси должны также находиться в соответствующем количестве низкомолекулярные противоионы с зарядом $-e$: $x_a N_a / m$ или N_b / m противоионов в расчете на заряженную цепь, если заряжены жесткие или гибкие цепи соответственно. Для простоты будем считать все ионы одновалентными, а собственный объем противоионов равным нулю; тогда если Φ_a и Φ_b — объемные доли жесткого и гибкого полимеров в расплаве, то $\Phi_a + \Phi_b = 1$.

Следуя методу работ [3] и [6], свободную энергию F описанной системы на решетке из n_0 ячеек можно представить в виде суммы

$$F = F_1 + F_2 + F_3, \quad (1)$$

где F_1 — свободная энергия незаряженной смеси;

$$\begin{aligned} F_1/n_0 T &= \frac{\Phi_a}{N_a x_a} \ln \Phi_a + \frac{1 - \Phi_a}{N_b} \ln (1 - \Phi_a) - \\ &- [1 - \Phi_a(1 - y/x_a)] \ln [1 - \Phi_a(1 - y/x_a)] + \frac{\Phi_a}{x_a} [y - 1 - \ln(x_a y^2)] \end{aligned} \quad (2)$$

$(y \geq 1 - \text{«параметр дезориентации» расплава, характеризующий степень ориентационного упорядочения жестких сегментов; в изотропной фазе } y = x_a [6])$, F_2 — свободная энергия идеального газа противоионов

$$F_2/n_0 T = \frac{\Phi}{m} \ln \Phi \quad (3)$$

Здесь следует положить $\Phi = \Phi_a$, если заряжены жесткие цепи, и $\Phi = \Phi_b = 1 - \Phi_a$ в противоположном случае; F_3 — свободная энергия собственно кулоновских взаимодействий, в приближении Дебая — Хюкеля [7] она составит

$$F_3/n_0 T = -(4\sqrt{2\pi}/3) (\Phi e^2/\epsilon d T m)^{1/2}, \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, d — длина ребра ячейки решетки.

Выражение для F_1 может быть записано в виде (2), только если пренебречь возможным ориентационным упорядочением гибких цепей в нематической фазе. Хотя соответствующие эффекты могут быть значительными [8], они в настоящей работе учитываться не будут, поскольку не меняют излагаемых ниже качественных выводов. Отметим также, что в выражении (2) мы опустили несущественные при исследовании фазовых равновесий слагаемые вида $\text{const} \cdot \Phi_a$ [1].

Действуя дальше стандартным образом [3], т. е. определив из условия минимизации выражения (2) равновесное значение y в анизотропной фазе при каждом значении Φ_a и затем приравняв химические потенциалы и давления в изотропной и анизотропной фазах, можно найти область фазового расслоения $\Phi_a^{(u)} < \Phi < \Phi_a^{(a)}$ при любых значениях параметров задачи.

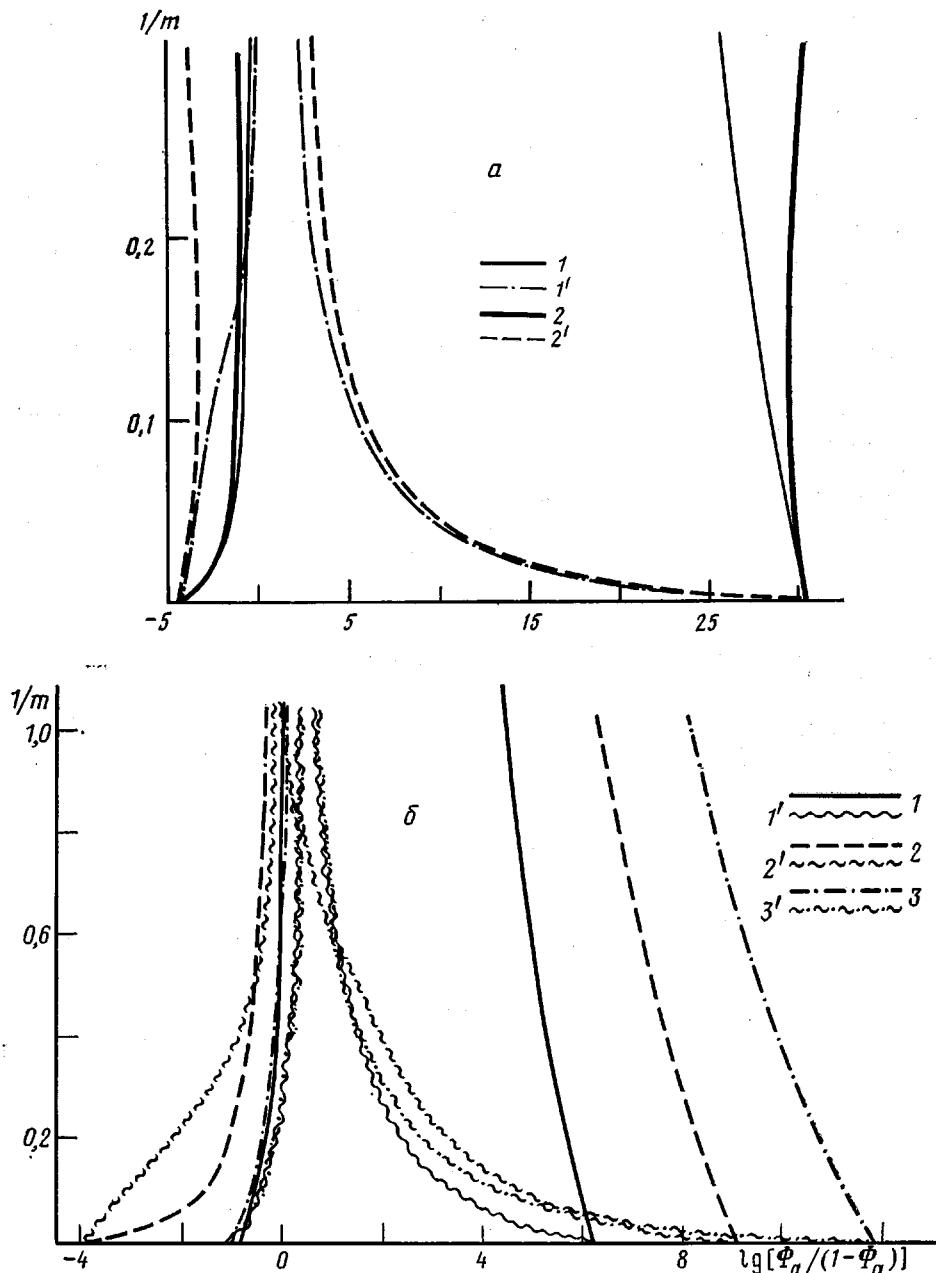
В пределах $x_a \gg 1$, $N_b \gg 1$ соответствующие выкладки легко произвести аналитически. Анализ показывает, что в этом случае не существует значения $y > 1$, минимизирующего свободную энергию (2). Это означает, что в жидкокристаллической фазе следует положить $y = 1$ [6] (случай предельного упорядочения). Тогда при $m = \infty$, т. е. в отсутствие зарядов на цепях, получается

$$\begin{aligned} \Phi_a^{(u)}|_{\infty} &\sim x_a^{3N_a} \cdot \exp(-x_a N_a (1 - \delta)), \quad \delta \equiv x_a^{-1} + N_b^{-1} - (x_a N_a)^{-1} \\ (1 - \Phi_a^{(a)})|_{\infty} &\sim x_a^{-N_b} \cdot \exp(N_b (1 - \delta)) \cdot \exp(-\Phi_a^{(u)}/x_a N_a) \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае, т. е. при $m < \infty$, необходимо учитывать вклады (3) и (4) в свободную энергию. Если $m \gg 1$ (цепи слабо заряжены), то отношение слагаемых (3) и (4) в пренебрежении логарифмическими фактограми имеет порядок $F_3/F_2 \sim (\Phi/m)^{1/2} \cdot (e^2/\epsilon d T)^{1/2} \ll 1$. Последнее неравенство следует из того, что $m \gg 1$, а также $e^2/\epsilon d T \ll 1$, в противном случае произойдет конденсация противоионов. Следовательно, при $m \gg 1$ вкладом (4) в свободную энергию практически всегда можно пренебречь. Что касается вклада (3), то оказывается, что исследование суммы членов (2) и (3) при $m \gg 1$ по описанной выше схеме по-прежнему дает для границ области фазового расслоения формулы (5), в которых надо, однако, про-

Значения объемной доли жесткоцепного полимера Φ_a в изотропной и анизотропной фазах для различных режимов заряжения

Режим заряжения	$\Phi_a^{(u)}$	$1 - \Phi_a^{(a)}$
Полимеры не заряжены	$\exp(N_a(3 \ln x_a - x_a))$	$\exp(N_b(1 - \ln x_a))$
Заряжен гибкоцепной полимер ($N_b^{3\Phi} \approx m$)	$\exp(N_a(3 \ln x_a - x_a))$	$\exp(m(1 - \ln x_a))$
Заряжен жесткоцепной полимер ($N_a^{3\Phi} \approx m/x_a$)	$\exp((3 \ln x_a - x_a)m/x_a)$	$\exp(N_b(1 - \ln x_a))$



Зависимости объемной доли жесткоцепного полимера Φ_a в существующих изотропной (левые ветви) и нематической (правые) фазах от доли заряженных звеньев $1/m$.
 $a: N_b=50, x_a=10, N_a=5$, при этом $e^2/edT=0$ ($1, 1'$) и 1 ($2, 2'$); $\beta: N_a=1, e^2/edT=0$, причем $N_b=10, x_a=10$ ($1, 1'$); $N_b=10, x_a=20$ ($2, 2'$); $N_b=20, x_a=10$ ($3, 3'$). $1-3$ – жесткокепный полимер, $1'-3'$ – гибкокепный

известны замены $N_b \rightarrow N_b^{(a)} = mN_b/(m+N_b)$, если заряжены гибкие цепи, или $N_a \rightarrow N_a^{(a)} = mN_a/(m+N_ax_a)$, если заряды вводятся в жесткие макромолекулы.

Видно, что заряжение гибкокепного полимера приводит (при $m \ll N_b$) к существенному возрастанию величины $1-\Phi_a^{(a)}$, тогда как величина $\Phi_a^{(a)}$ практически не изменяется. Заряжение жесткоцепного полимера (при $m \ll N_ax_a$), напротив, сильно увеличивает $\Phi_a^{(a)}$, тогда как значение

$1 - \Phi_a^{(a)}$ меняется слабо. Эти закономерности можно, в частности, увидеть из таблицы, в которой приведены главные члены выражений для $\Phi_a^{(u)}$ и $1 - \Phi_a^{(a)}$ при условии, что величины x_a , N_a , $x_a N_a/m$, N_b , N_b/m , m намного превышают единицу.

Конечно, возможно и численное исследование формул (1)–(4) по стандартной схеме. Результаты такого исследования представлены на рисунке. Из него видно, в частности, что учет слагаемого (4), действительно, не слишком сильно меняет конечные результаты.

Таким образом, можно сделать выводы о том, что в смесях гибко-цепного и жесткоцепного полимеров слабое заряжение одного из компонентов существенно улучшает совместимость (уменьшает область $\Phi_a^{(u)} < \Phi < \Phi_a^{(a)}$ фазового расслоения). При этом для внедрения небольшой доли гибких полимерных цепей в нематическую фазу, образованную жесткоцепным полимером (т. е. для увеличения $1 - \Phi_a^{(a)}$), наиболее целесообразно использовать заряжение гибких макромолекул (рисунок, таблица). Если же задача состоит в получении изотропного расплава гибких цепей, в котором имеется небольшая доля жесткоцепного полимера, то необходимо вводить заряженные звенья в жесткие цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Slonimskii G. L. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 625.
3. Flory P. J., Abe A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1138.
4. Prevorsek D. C. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A. Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y., 1982. P. 329.
5. Василевская В. В., Стародубцев С. П., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 390.
6. Flory P. J., Abe A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1119.
7. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976.
8. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 606.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.VIII.1988

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПВС-НИТЕЙ В ВОДЕ

Вайханский Л. Э., Добровольская И. П., Черейский З. Ю.,
Френкель С. Я., Андреев А. С.

В работе [1] показано, что зависимость долговечности τ от нагрузки P в активной среде может носить экстремальный характер, что было связано с процессом самоорганизации полимера под действием внешней среды, нагрузки и температуры.

Цель настоящей работы — детальное исследование аномальной зависимости долговечности ПВС-волокон от нагрузки в широком диапазоне нагрузок и температур, а также изучение влияния длины образца на эту зависимость.

Объектом исследования являлось ПВС-волокно, растворяющееся без нагрузки в воде при 353 К в течение 10 с. Долговечность определяли по методике [1]. Исследования проводили при 353–368 К; нагрузку варьировали от 0,1 до 25% значения