

УДК 541.64:536.7:532.77

© 1990 г. А. И. Долинный

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ РАСТВОРОВ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исследованы фазовые равновесия в системе гибкоцепной полимер – растворитель, находящейся в щелевидной поре, на стенках которой преимущественно адсорбируются макромолекулы. Показано, что в определенных условиях с повышением концентрации полимера внутри поры последовательно происходят фазовые переходы: сначала поверхностный переход, в результате которого изменяется концентрация полимерных сегментов вблизи стенок поры, а затем фазовый переход в объемной части порового пространства. С уменьшением размера поры последний переход подавляется, и превращения, протекающие в тонком слое полимерного раствора, сопряжены с поверхностным переходом. Фазовые диаграммы тонких слоев полимерного раствора существенно изменяются по сравнению с фазовыми диаграммами объемного раствора.

В настоящее время не вызывает удивления тот факт, что условия, при которых происходят фазовые переходы в тонких слоях, заметно отличаются от условий перехода в объемном образце. Эффект усиливается по мере утоньшения слоя и отражает увеличение доли молекул вещества, свойства которых изменяются в присутствии стенки. Различные аспекты фазовых переходов в тонких слоях привлекают внимание многих исследователей и активно изучаются в последнее время [1–5]. В работе [6] была выявлена возможность концентрирования в порах малого размера макромолекул из растворов в плохом растворителе и отмечено, что в зависимости от условий в тонком слое реализуются три состояния полимерного раствора, для каждого из которых характерно определенное распределение полимерных сегментов в пространстве между стенками. В настоящей работе мы продолжим изучение фазовых переходов в тонких слоях растворов гибкоцепных полимеров.

В качестве модели рассмотрим щелевидную пору, стенки которой расположены в $z=0$, $z=L$ и неограничены в измерениях x и y . Пора заполнена раствором монодисперсного полимера. При равновесии с объемным раствором сегменты полимерных цепей будут распределяться в пространстве между стенками таким образом, чтобы обеспечить минимум свободной энергии системы. В литературе разработан ряд теорий [7–13], позволяющих находить равновесный профиль концентрации сегментов по сечению поры. В настоящей работе используем теорию Кана – де Женна [7–9], с помощью которой проведены расчеты сил взаимодействия между адсорбционными полимерными слоями в среде плохого растворителя и получено качественное совпадение результатов теории и эксперимента [8, 9]. Теории базируются на следующих предположениях.

1. Силы субстрата являются короткодействующими и затрагивают лишь первый слой молекул, расположенных вблизи стенки. Изменение свободной энергии полимерного раствора F_1 в результате взаимодействий сегмент – стенка задается [7–9] как функция поверхностной концентрации сегментов

$$\begin{aligned} \varphi_s (\varphi_s = \lim_{z \rightarrow 0, L} \varphi(z)) \\ F_1 = \sigma_0 + kT\alpha^{-2}(\sigma_1\varphi_s + \sigma_2\varphi_s^2), \end{aligned} \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; α – характеристическая длина (представляет параметр решетки); σ_0 – межфазная энергия

чистого растворителя; σ_1 — выигрыш в энергии от вытеснения молекулы растворителя с поверхности стенки сегментом полимерной цепи; σ_2 — взаимодействия между сегментами в поверхностном слое.

2. Различие свойств полимерного раствора вблизи стенки и вдали от нее приводит к возникновению неоднородностей в распределении сегментов. Изменение локальной плотности свободной энергии неоднородной системы учитывается путем введения зависимости от градиентов концентрации $f(\varphi, \nabla\varphi)$. Предполагая, что градиенты малы, а вклады в $f(\varphi, \nabla\varphi)$ от φ и $\nabla\varphi$ независимы, раскладывают $f(\varphi, \nabla\varphi)$ в ряд и ограничиваются первым членом разложения

$$f(\varphi, \nabla\varphi) = f(\varphi) + k(\varphi)(\nabla\varphi)^2 \quad (2)$$

Для полимерного раствора $k(\varphi) = \frac{kT}{24a\varphi}$ [14].

Локальную плотность свободной энергии возьмем в виде [14]

$$f(\varphi) = kTa^{-3}(\varphi N^{-1} \ln \varphi + v\varphi^2/2 + w\varphi^3/6), \quad (3)$$

где N — число сегментов в полимерной цепи; v, w — вириальные коэффициенты, характеризующие соответственно парные и тройные взаимодействия между сегментами цепей в растворе. (Уравнение Флори — Хаггинаса [15] для плотности свободной энергии приводится к уравнению (3) при условии $\varphi \ll 1$ и $N \gg 1$). По данным работы [14], w слабо зависит от температуры, и далее принимаем $w=1$. Параметр v зависит от температуры следующим образом: при θ -температуре $v=0$, при $T \neq \theta$ v изменяется пропорционально приведенной температуре $t=(T-\theta)/T$ [14, 15]. Величина v определяет фазовое состояние полимерного раствора: при значениях v , меньших критического v_c , имеется область концентраций, в которой гомогенный раствор распадается на фазы. Концентрации полимера в равновесных фазах обозначим $\varphi_a(\infty)$, $\varphi_b(\infty)$ ($\varphi_a(\infty) \leq \varphi_b(\infty)$).

Избыточная свободная энергия раствора в щелевидной поре (на единицу площади поверхности) по сравнению с объемом записывается как функционал от φ

$$\gamma[\varphi(z)] = F_1(z=0) + F_1(z=L) + \int_0^L dz \left[f(\varphi) - \mu\varphi + \pi + \frac{kT}{24a\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где μ, π — соответственно химический потенциал и осмотическое давление объемного раствора концентрации φ_0 .

Далее будем анализировать поведение полимерного раствора внутри поры при следующих условиях: 1) $v < v_c$ и $\varphi_0 \leq \varphi_a(\infty)$ (если не оговорено противное); 2) стенки поры одинаковые: $F_1(z=0) = F_1(z=L)$; 3) вытеснение молекулы растворителя с поверхности стенок сегментом цепи дает выигрыш в свободной энергии ($\sigma_1 < 0$), а отталкивание между сегментами препятствует накоплению сегментов в адсорбционном слое ($\sigma_2 > 0$). (В теории фазовых переходов в полубесконечной системе этой ситуации отвечает одинарной фазовый переход [16].)

Для определения минимума функционала (4) и профиля концентрации $\varphi(z)$, при котором минимум достигается, записываем уравнение Эйлера со среднеполевым параметром порядка $\Psi = \varphi^{1/2}$

$$\frac{kT}{3a} \frac{d^2\Psi}{dz^2} = 2\Psi \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \mu \right) \quad (5)$$

и граничные условия на поверхности и в центре симметричной поры

$$\frac{kT}{3a} \frac{d\Psi}{dz} \Big|_{z=0} = 2\Psi_s \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_s} \quad (6)$$

$$\frac{d\Psi}{dz} \Big|_{z=L/2} = 0 \quad (7)$$

Метод Галеркина [17] используем для численного решения краевой задачи (5)–(7). С этой целью искомую функцию $\psi(z)$ и правую часть дифференциального уравнения (5) (которую для краткости обозначим $g(\psi(z), z)$) представляем в виде линейной комбинации кусочно-линейных функций

$$\psi(z) = \sum_{j=0}^n \psi_j \eta_j(z), \quad g(\psi(z), z) = \sum_{j=0}^n g_j \eta_j(z) \quad (8)$$

$$\eta_j(z) = \begin{cases} (z - z_{j-1}) / (z_j - z_{j-1}), & z_{j-1} \leq z \leq z_j \\ (z_{j+1} - z) / (z_{j+1} - z_j), & z_j \leq z \leq z_{j+1} \\ 0, & z_{j+1} < z, z < z_{j-1} \end{cases} \quad (9)$$

Узлы j задаем на одинаковом расстоянии h друг от друга: $z_j = jh$. В расчетах минимальная величина h составляла $h = L/2n = a/5$, а максимальная толщина слоя 250 a . Воспользовавшись условием ортогональности функций $\eta_j(z)$ и невязки функции $\psi(z)$, а также граничными условиями (6), (7), получаем систему из $(n+1)$ нелинейных алгебраических уравнений с $(n+1)$ неизвестными ψ . Систему уравнений решали методом Ньютона, используя для оценки сходимости процесса условие: разность

$$\text{между последовательными итерациями } (l+1) \text{ и } (l): \sum_{j=0}^n |\psi_j^{(l+1)} - \psi_j^{(l)}| < 10^{-12}.$$

Поскольку решение краевой задачи (5)–(7) приводит к локальному минимуму функционала (4), возникает необходимость отыскания всех функций, удовлетворяющих уравнениям (5)–(7). Отобрав такие функции, вычисляли отвечающую им величину γ и считали, что та из функций, которой соответствует минимальное значение избыточной свободной энергии полимерного раствора, представляет равновесное распределение концентрации сегментов в щелевидной поре.

Результаты, полученные в рамках рассматриваемой модели для полу бесконечной системы, свидетельствуют о том, что с повышением концентрации раствора (при фиксированной энергии адсорбции макромолекул) может происходить поверхностный переход, сопровождающийся скачкообразным изменением адсорбции полимера на субстрате. Для значений $\sigma_1 = -1/30$, $\sigma_2 = 1/36$ и $N = 1000$, использованных в расчетах, находим, что поверхностный переход возникает при очень низких концентрациях раствора в интервале $v_w < v < v_{cw}$, $v_{cw} < v_c$. На фазовой диаграмме, приведенной на рис. 1, ему отвечает линия 2. Поведение полимерного раствора как внутри поры, так и вблизи одиночной стенки оказывается весьма чувствительным к тому, какому из интервалов $v_{cw} < v < v_c$, $v_w < v < v_{cw}$ или $v < v_w$ соответствует значение параметра парных взаимодействий.

На рис. 2 представлены типичные примеры равновесных профилей концентрации, формирующиеся при температурах, отвечающих значениям $v_{cw} < v < v_c$. Для этого интервала v концентрация сегментов на стенах поры постепенно увеличивается с концентрацией объемного раствора до тех пор, пока не происходит насыщение сегментами поверхностного слоя. Как видно из рис. 2 (кривая 1), при $S = 0,5$ ($S = \phi_0/\phi_\alpha(\infty)$) полимерные цепи располагаются вдоль стенок поры: концентрация сегментов на поверхности значительно превосходит концентрацию сегментов в центре поры $\phi(L/2)$, которая в свою очередь по порядку величины совпадает с объемной концентрацией. (Для достаточно широких пор распределения сегментов вблизи стенок внутри поры и в полу бесконечной системе совпадают.) При дальнейшем повышении ϕ_0 ($\phi_0 \rightarrow \phi_\alpha(\infty)$) можно наблюдать три стадии в изменении профиля концентрации: сначала происходит некоторое расширение приповерхностного слоя без изменения концентрации в центре поры (кривая 2), затем – скачкообразный рост концентрации в центральной части порового пространства (кривая 3), после чего

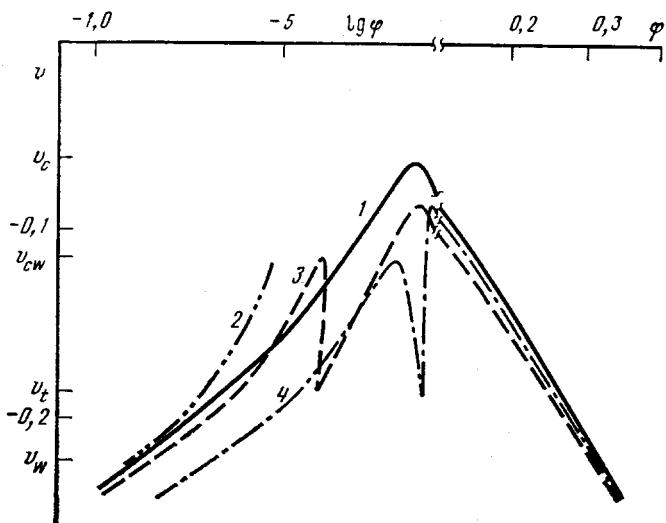


Рис. 1. Фазовая диаграмма полимерного раствора в объеме (1) и слое (3, 4) толщины $L=50a$. Кривая 2 выделяет концентрации объемного раствора, при которых происходит поверхностный переход; кривые 3 и 4 представляют соответственно концентрацию сегментов в центре поры и среднюю концентрацию полимера внутри поры. $N=1000$: $\sigma_1=-1/30$; $\sigma_2=1/36$

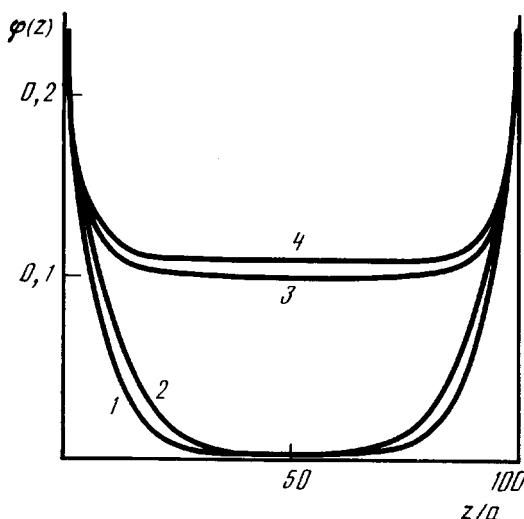


Рис. 2. Распределение концентрации сегментов по сечению поры ($L=100a$) при $S=0,5$ (1); 0,7 (2); 0,9 (3) и 1,1 (4). $v=-0,09$

наступает стадия постепенного повышения $\phi(L/2)$ до $\phi_b(\infty)$. На этих стадиях концентрация объемного раствора практически не влияет на распределение сегментов в непосредственной близости у стенок (рис. 2, кривые 2–4). Эти результаты показывают, что при малых энергиях взаимодействия сегмент – стенка концентрирование полимера в порах из растворов в плохом растворителе может достигаться путем изменения свойств полимера в объеме раствора, а не за счет повышения энергии адсорбции сегментов, как для растворов полимеров в хорошем π-растворителе [10, 11, 18].

Отметим, что равновесная концентрация сегментов в некоторой части порового пространства (а для узких пор практически везде) соответствует концентрациям, которые отвечают метастабильному и лабильному состояниям объемного раствора. Это свидетельствует о том, что свойства раствора полимера в тонком слое существенно меняются по сравнению со свойствами в объеме. Повышенная стабильность полимерного раство-

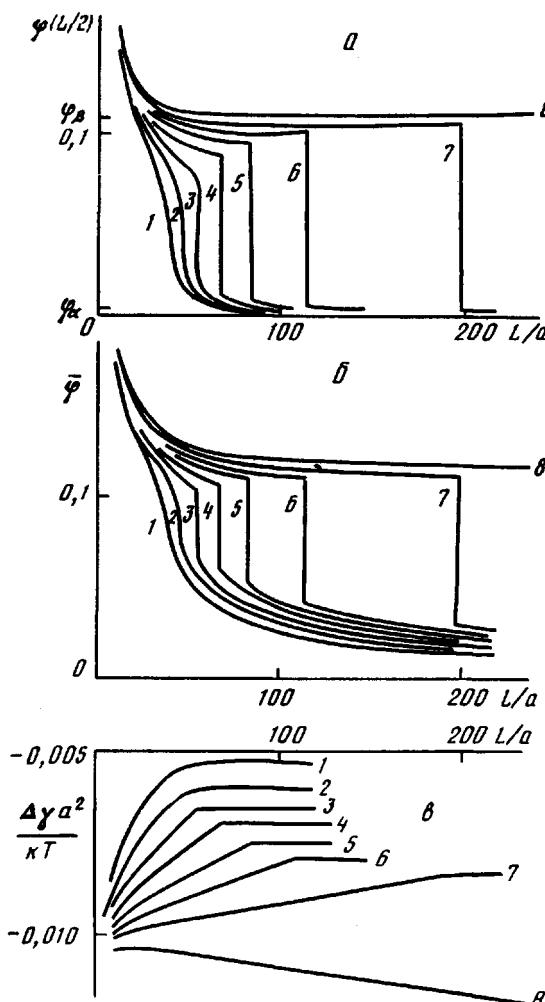


Рис. 3. Зависимость концентрации сегментов в центре поры (а), средней концентрации полимера внутри поры (б), избыточной свободной энергии раствора ($\Delta\gamma = \gamma - \sigma_0$) (в) от размера поры при $S=0,3$ (1); 0,4 (2); 0,5 (3); 0,6 (4); 0,7 (5); 0,8 (6); 0,9 (7); 1,1 (8). $v=-0,09$

ра в тонком слое обнаружена и в работах [12, 13], авторы которых связывают ее с уменьшением конформационной энтропии полимерных цепей при переходе из объемного раствора в пору.

Анализируя результаты расчетов $\varphi(z)$ при различных L , находим, что распределение сегментов в поровом пространстве зависит от размера пор. Рассмотрим это подробнее. В качестве характеристики равновесного профиля концентрации возьмем концентрацию сегментов в центре поры

$\varphi(L/2)$ и среднюю концентрацию полимера внутри поры $\bar{\varphi} = L^{-1} \int_0^L \varphi(z) dz$.

Изменение $\varphi(L/2)$ и $\bar{\varphi}$ с толщиной слоя показано на рис. 3, а, б. Каждая точка на кривых характеризует некоторое равновесное распределение сегментов внутри поры, которому отвечает минимум свободной энергии системы. Данные по изменению γ с L (рис. 3, в) показывают, что имеется два интервала значений L , в пределах которых варьирование расстояния между стенками оказывает различное влияние на величину γ : для широких пор избыточная свободная энергия слоя раствора практически не зависит от L , но, начиная с некоторого L_c , уменьшается достаточно быстро при сближении стенок. Переход от одного режима к другому может происходить плавно или резко, что определяется концентрацией объ-

емного раствора и величиной параметра парных взаимодействий (для фиксированных значений σ_1 и σ_2 в уравнении (1)). Из примера, приведенного на рис. 3, следует, что при малых S (кривая 1) переход осуществляется плавно, при этом с уменьшением размера поры средняя концентрация полимера в поре и концентрация сегментов в центре ее непрерывно возрастают до значений, превышающих $\phi_b(\infty)$. Появление излома на графиках зависимости γ от L отмечается с повышением S (рис. 3, в, кривые 3–7) и сопровождается резким изменением состояния полимерного раствора внутри поры. По рис. 3, а (кривые 3–7) можно проследить, что в порах при $L > L_c$ стабилен полимерный раствор с малой концентрацией сегментов в центре поры, а при $L < L_c$ – раствор, которому отвечает величина $\phi(L/2)$, характерная для полуразбавленного раствора. При $L = L_c$ оба полимерных раствора с различными распределениями сегментов по сечению поры имеют одинаковые величины избыточной свободной энергии и находятся в равновесии.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Если состояние полимерного раствора в объеме оказывается метастабильным, то концентрация полимера в центральной части порового пространства превышает концентрацию $\phi_b(\infty)$ (рис. 2, кривая 4; рис. 3, а, кривая 8). При этом, как видно из графика зависимости γ от L (рис. 3, в, кривая 8), понижение γ происходит при увеличении расстояния между стенками, а не при их сближении, как в случае ненасыщенных растворов при $L < L_c$ (рис. 3, в, кривые 3–7).

Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что величина L_c растет с повышением концентрации объемного раствора. Совокупность значений L_c , рассчитанных для различных S при фиксированном v , разграничивает на диаграмме L – S области возможных состояний полимерного раствора внутри поры. В интервале значений $v_{cw} < v < v_c$ таких состояний два. Они разделены на диаграмме рис. 4 кривой 1. Справа от нее располагается область концентраций объемного раствора, при контакте с которым в порах шириной $L < L_c$ происходит концентрирование полимера. В этом случае равновесное состояние внутри поры соответствует полуразбавленному раствору (обозначим это состояние как III). Состояние II, которое характеризуется высокой адсорбцией макромолекул на стенках, но для которого концентрация сегментов в центральной части поры мало отличается от объемной, реализуется (при $L > L_c$) слева от кривой 1 (рис. 4). Переход между состояниями может быть осуществлен путем постепенного изменения в распределении сегментов (огибая кривую 1) или путем скачкообразного изменения распределения (пересекая кривую 1).

Два состояния полимерного раствора возникают в порах и при значениях $v < v_{cw}$. На рис. 4 кривая 3 представляет границу между ними. По сравнению с предыдущим случаем отличие состоит в том, что, во-первых, переход из одного состояния в другое осуществляется как переход первого рода (пересечение кривой 3), и, во-вторых, часть диаграммы, расположенная слева от кривой, отвечает состоянию полимерного раствора в поре, которое характеризуется как малой концентрацией сегментов в центре поры, так и низкой адсорбцией макромолекул (состояние I).

Диаграммы полимерного раствора, построенные для значений $v_w < v < v_{cw}$, отражают возможность пребывания раствора в одном из трех указанных состояний. Области, отвечающие этим состояниям, выделены на рис. 4 кривыми 2 и 2'. Слева от кривой 2' находится область состояния I, между кривыми 2 и 2' – область состояния II, ниже кривой 2 – область состояния III. Для случая, представленного на рис. 4, в зависимости от концентрации объемного раствора с уменьшением толщины слоя можно наблюдать переходы, сопровождающиеся либо изменением распределения сегментов по всему сечению поры (переход между состояниями I и III), либо изменением распределения сегментов в центральной части поры (переход между состояниями II и III). Возможен также переход между состояниями I и II, в результате которого распределение сегментов изменяется в основном вблизи стенок поры, – поверхно-

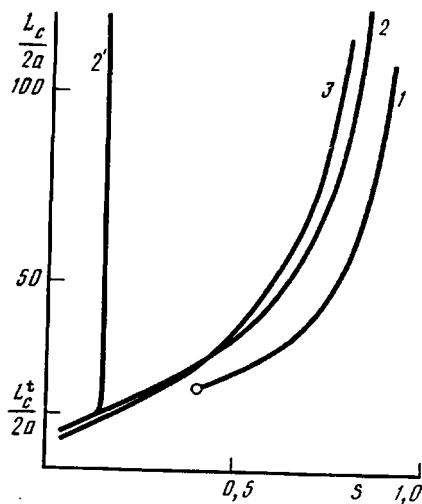


Рис. 4

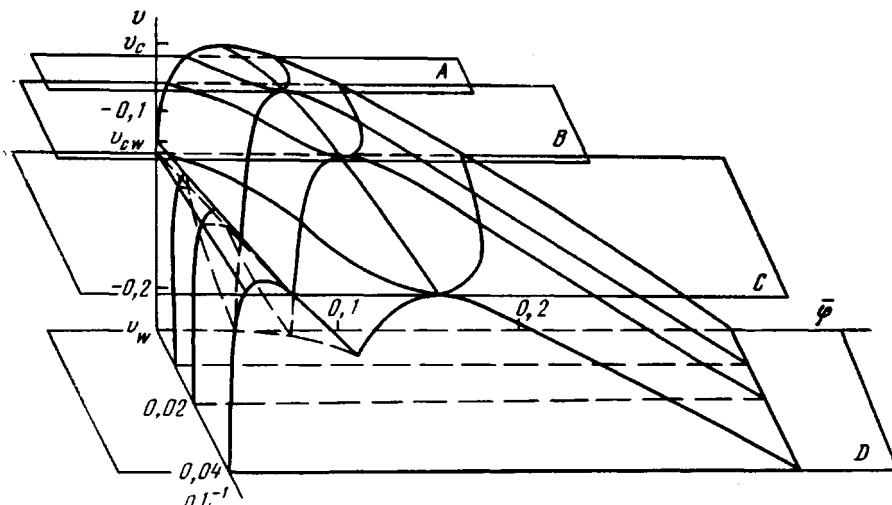


Рис. 5

стный переход. Отметим, что концентрация объемного раствора, при которой возникает этот переход, практически не зависит от толщины слоя при $L > 2R_0$ (R_0 – радиус невозмущенной полимерной цепи) и совпадает с концентрацией ϕ^* , при которой наблюдается скачок адсорбции полимера на субстрате в полубесконечной системе (для $L < 2R_0$ переход происходит при $\phi_0 < \phi^*$). Расчеты показывают, что положение линии 2' и соответственно точки пересечения линий 2 и 2' (в которой реализуется равновесие трех состояний полимерного раствора) зависит от величины параметра v : линия 2' сдвигается в область высоких значений S , когда v уменьшается (расширяется область диаграммы, представляющая очень разбавленный раствор полимера внутри поры), и при $v = v_w$ приходим к диаграмме, отражающей наличие двух состояний полимерного раствора (I и III) в поровом пространстве.

Итак, в порах возникает равновесие между различными состояниями полимерного раствора. Сравним теперь диаграммы фазовых равновесий полимерного раствора внутри поры и в бесконечной системе. Составы равновесных фаз будем характеризовать концентрациями сегментов в центре поры или средней концентрацией полимера внутри поры. Для определения равновесных концентраций в существующих фазах можно придерживаться схемы, показанной на рис. 3: вблизи L_c для различ-

ных состояний рассчитываем значения $\varphi(L/2)$, $\bar{\varphi}$ и избыточную свободную энергию раствора (при этом L меняется, а S фиксировано), затем находим значение L_c как точку пересечения графиков зависимости $\gamma(L)$, построенных для $L > L_c$ и $L < L_c$, после чего значения $\varphi(L/2)$ и $\bar{\varphi}$, отвечающие каждому из состояний, экстраполируем на L_c . Как видно из рис. 4, расчет концентраций в равновесных фазах можно вести и при фиксированной толщине слоя, изменения S .

Фазовая диаграмма полимерного раствора приведена на рис. 5 в координатах $\{v, \varphi, L^{-1}\}$. В сечении диаграммы плоскостью $L=\text{const}$ получаем зависимость концентраций полимера в существующих фазах от параметра парных взаимодействий. Сечения выделены на рис. 5 для $L=100\text{ a}$, 50 a и 25 a (см. также рис. 1, кривые 3 и 4). Находим, что при определенном значении $v=v_t$, внутри поры реализуется трехфазное равновесие. Когда $v < v_t$, фазовая диаграмма слоя полимерного раствора отличается от объемной только составами равновесных фаз: $\varphi_b(L_c) < \varphi_b(\infty)$, но $\varphi_b(L_c) \rightarrow \varphi_b(\infty)$ с уменьшением параметра v ; $\varphi_a(L_c) > \varphi_a(\infty)$ и линии, отвечающие низкоконцентрированным ветвям бинодалей, располагаются практически параллельно (рис. 1). Качественные особенности фазовых диаграмм, обусловленные возможностью существования в поровом пространстве трех состояний полимерного раствора, возникают при $v > v_t$ (рис. 1 и 5). Как видно из этих рисунков, фазовые диаграммы «распадаются» на две части. Левая часть отвечает поверхностному переходу и описывает равновесие фаз I и II, правая — фазовому переходу в объемной части поры (равновесие фаз II и III). Составы существующих в равновесии фаз сближаются с увеличением значений v и становятся равными в критической точке каждого из переходов. Величина v_t , соотношение между критическими значениями параметров v каждого из фазовых переходов, а также области концентраций, в которых переходы возникают, заметно изменяются с толщиной слоя. По рис. 5 можно проследить, что при утоньшении слоя правая часть диаграммы постепенно вырождается, и для очень тонких слоев (не показано на рис. 5) превращения, происходящие в слое, сопряжены, с поверхностным переходом. В другом пределе $L \rightarrow \infty$ получаем фазовую диаграмму полубесконечной системы: $v_t \rightarrow v_w$, а область концентраций раствора, соответствующая на рис. 5 поверхностному переходу, стягивается в линию, которая совпадает с линией, разграничающей области высокой и низкой адсорбции полимера на одиночной стенке.

Представляет интерес рассмотреть также кривые существования, получающиеся в сечении фазовой диаграммы рис. 5 плоскостью $v=\text{const}$. На рис. 5 показаны сечения при различных v (плоскости A-D). Видим, что вблизи критической точки при $v_{cw} < v < v_c$ по мере уменьшения толщины слоя двухфазная область сужается и при $L < L_c$ раствор полимера любой концентрации становится стабильным внутри поры. Величина L^{-1} в данном случае выполняет функцию, свойственную температуре при фазовых переходах в объеме, а L_c представляет критическую толщину слоя полимерного раствора, при которой фазы неразличимы $\varphi_a(L_c) = \varphi_b(L_c)$. Когда $L_c \rightarrow \infty$, переходим к равновесию объемных фаз $\varphi_a(L_c) = \varphi_a(\infty)$, $\varphi_b(L_c) = \varphi_b(\infty)$.

Для значений v , несколько меньших v_{cw} , диаграмма наряду с равновесием фаз II и III описывает равновесие фаз, образующихся в результате поверхностного перехода (показана в сечении диаграммы рис. 5 плоскостью C). Наиболее сложный вид диаграмм получается, когда перекрываются области поверхностного перехода и перехода в объемной части порового пространства. В этом случае диаграммы отражают равновесие фаз I и II, II и III, I и III, а также трехфазное равновесие, появляющееся при толщине слоя L_c . С понижением v перекрывание областей усиливается и L_c растет. Когда значение v достигает v_w , приходим к диаграмме, приведенной на рис. 5 в сечении плоскостью D.

Таким образом, результаты исследования показывают, что в порах, на стенах которых преимущественно адсорбируются макромолекулы, полимерный раствор может находиться в одном из трех состояний. Рав-

новесия, возникающие между этими состояниями, приводят к появлению существенных отличий в фазовых диаграммах полимерного раствора для тонкого слоя и объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakanishi H., Fisher M. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 75. № 6. P. 3279.
2. Lipowsky R., Gompper G. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 9. P. 5213.
3. Evans R., Marini Bettolo Marconi U., Tarazona P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2376.
4. Evans R., Marini Bettolo Marconi U. // J. Chem. Phys. 1987. V. 85. № 12. P. 7138.
5. Bruno E., Marini Bettolo Marconi U., Evans R. // Phys. A. 1987. V. 141. № 1. P. 181.
6. Долинный А. И., Огарев В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 904.
7. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 492.
8. Klein J., Pincus P. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1129.
9. Ingersent K., Klein J., Pincus P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1374.
10. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1686; № 10. С. 2470.
11. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 396.
12. Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1882.
13. Fleer G. J., Scheutjens J. M. H. M. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 111. № 2. P. 504.
14. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
15. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, 1953.
16. Долинный А. И., Огарев В. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 11. С. 1769.
17. Орtega Дж., Пуэ У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М., 1986. С. 288.
18. Скворцов А. М., Беленький Б. Г., Ганкина Э. О., Теников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 678.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27.07.89

A. I. Dolinnyi

PHASE EQUILIBRIA IN THIN LAYERS OF FLEXIBLE POLYMERS SOLUTIONS

Summary

Phase equilibria in the flexible polymer - solvent system disposed in the slit-like pore with presumable adsorption of macromolecules onto walls have been studied. In some conditions an increase of the polymer concentration in a pore is shown to be accompanied by successive phase transitions: firstly the surface transition changing the concentration of polymer segments near the pore walls, then the phase transition in the volume of a pore. A decrease of the pore size results in depression of the last transition and transformations proceeding in the thin layer of the polymer solution are related with the surface transition alone. The phase diagrams of thin layers of a polymer solution are essentially changed comparing with those of the volume solution.