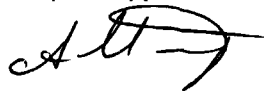


На правах рукописи



МАЛАХОВ АЛЕКСАНДР ОЛЕГОВИЧ

**ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ
В АТЕРМИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ И
МОДЕЛЬ СОРБЦИИ АССОЦИИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Волков Владимир Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дуров Владимир Алексеевич

доктор физико-математических наук
Кудрявцев Ярослав Викторович

Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «22» декабря 2005 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 при Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева по адресу: 119991, Москва, Ленинский пр., 29, конференц-зал.

Факс (7-095) 230-22-24; E-mail: sorokina@ips.ac.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Автореферат разослан «22» ноября 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

2006-4
24026

224833A

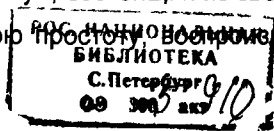
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фазовое поведение полимерных растворов и смесей – результат взаимодействия энтропийного и энтальпийного эффектов. Для его детального понимания желательны разделить эти эффекты. В этом смысле становится ясной необходимость изучения атермических полимерных систем, в которых межчастичное взаимодействие сводится к их взаимной непроницаемости (эффект исключённого объёма), а ван-дер-ваальсово притяжение полностью отсутствует. Тем самым температура не играет здесь никакой роли, а возможное фазовое расслоение может произойти при изменении давления как следствие “структурной асимметрии” компонентов смеси (различие в длине и жёсткости цепей, в размере и форме полимерных звеньев). С термодинамической точки зрения фазовое расслоение в атермических системах носит энтропийный характер.

Действительно, чтобы произошло фазовое расслоение смеси данного состава необходимо, чтобы термодинамический потенциал двухфазной системы стал меньше термодинамического потенциала однофазной смеси при фиксированных характеристических переменных. Изменение свободной энергии Гельмгольца (при $V, T = Const$) атермической системы $\Delta F = \Delta E - T\Delta S = -T\Delta S$ и должно быть отрицательным при расслоении. Тем самым возможное фазовое разделение будет сопровождаться увеличением энтропии. Это пример того, что интуитивно более “упорядоченная” неоднородная (двухфазная) система может иметь более высокую энтропию, чем “неупорядоченная” однофазная.

Атермическая система представляет собой стартовую точку для изучения жидкостей с более реалистичным потенциалом взаимодействия. Хорошо известный пример такой системы – смесь твёрдых сфер, которая играет в теории простых жидкостей ту же фундаментальную роль, что и модель идеального газа в теории реальных газов.

Для полимерных жидкостей подобной точкой отсчёта может служить модель “твёрдоцепных” молекул – молекул, состоящих из звеньев-твёрдых сфер. Такая модель, несмотря на свою простоту, позволяет свести два ос-



новых свойства, присущих реальным цепям: химическую связанность соседних по цепи мономеров и взаимонепроницаемость ковалентно несвязанных звеньев. Разработка термодинамического описания твёрдоцепных молекул было исходной задачей настоящего исследования. Избранный в работе теоретический подход представляет собой обобщение известного в теории жидкостей приближения Перкуса-Йевики. Теория не содержит подгоночных параметров и позволяет получить все необходимые выражения в аналитическом виде. По сравнению со старыми классическими теориями Флори-Хаггинса, Пригожина-Флори, Санчеса-Лакомба рассматриваемый подход даёт качественно новый уровень моделирования термодинамических и структурных свойств полимерных систем, лежащий в русле современной статистической теории жидкостей.

Недавние работы по исследованию термодинамики и структуры смесей твёрдых сфер показали их богатое фазовое поведение: в зависимости от соотношения размеров частиц были обнаружены фазовые переходы газ-жидкость, жидкость-жидкость и жидкость-твёрдое тело¹. Понятно, что фазовые диаграммы смесей твёрдоцепных молекул потенциально должны быть более разнообразными ввиду дополнительной асимметрии длины цепей.

Изучение фазового расслоения в атермических макромолекулярных системах представляет отнюдь не только академический интерес. Оно актуально как для решения традиционной задачи совместимости смесей полимеров, так и для интенсивно развивающейся статистической термодинамики коллоидно-полимерных смесей и полимерных нанокомпозитов.

В работе также рассматривается задача, постановка которой была инициирована экспериментами по сорбции паров алифатических спиртов в политриметилсилилпропине (ПТМСП) – стеклообразном полимере с высокой долей свободного объёма. Изотермы сорбции спиртов в ПТМСП демонстрировали необычное для полимерных стёкол S-образное поведение,

¹ Dijkstra M., van Roij M., Evans R. *Phys. Rev. E* 1999, **59**, 5744

не описанное количественно в литературе. Следует отметить, что это задача важна не только для конкретной экспериментальной системы, а в более широком контексте – для анализа сорбции ассоциирующихся веществ в микропористых сорбентах. Для практики сорбционных измерений очень важно располагать уравнением изотермы в явном аналитическом виде, позволяющим аппроксимировать экспериментальные данные. Попытка получить такое уравнение и была предпринята в настоящей работе.

Цель работы

1. Разработка термодинамического описания твёрдоцепных молекул в непрерывном (нерешёточном) пространстве с учётом неаддитивности парных отталкивательных взаимодействий;
2. Исследование спиnodальной неустойчивости и критических свойств бинарных атермических полимерных систем в зависимости от асимметрии размера звеньев, длины цепей компонентов и эффекта неаддитивности взаимодействия разноимённых звеньев;
3. Получение аналитического уравнения изотермы для описания сорбции ассоциирующихся веществ (спиртов) в ПТМСР.

Научная новизна. В диссертации

- разработан термодинамический формализм теории Перкуса-Йевики для изучения фазового поведения атермических полимерных систем;
- предсказано расслоение в атермических полимерных смесях и растворах и получены спиnodальные фазовые диаграммы как обычного (U-образного) типа, так и имеющие замкнутую двухфазную область;
- выведено уравнение изотермы кооперативной полимолекулярной сорбции, использованное для моделирования систем спирт/ПТМСР.

Практическая значимость. Результаты исследования атермических полимерных систем необходимы для построения термодинамики растворов и смесей полимеров с реалистичным меж- и внутримолекулярным потенциалом взаимодействия. Кроме того, задача о фазовом поведении полимера в атермическом растворителе релевантна проблеме моделирования систем

полимер-наночастицы (полимерных нанокомпозитов).

Полученное уравнение изотермы кооперативной полимолекулярной сорбции может быть использовано для аппроксимации экспериментальных данных в самых разнообразных сорбционных системах. Пример такого приложения уже имеется в литературе².

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации докладывались на международной конференции “Euromembrane 2000” (Иерусалим, 2000), на втором всероссийском Каргинском симпозиуме (Черноголовка, 2000), на 4-м международном симпозиуме “Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 2002), на научной конференции ИНХС им. А.В. Топчиева (Москва, 2003).

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к работе обоснована её мотивация и сформулированы цели исследования. Глава 1 посвящена анализу уравнений состояния цепных молекул, построенных из твёрдых сфер. Рассмотрены основные теоретические подходы, появившиеся с середины 80-х гг. XX в. В частности, проанализированы вириальные уравнения состояния, уравнения состояния в рамках т.н. обобщённой “димерной” теории Флори и термодинамической теории возмущений Вертхейма. В главе 2 изложено полимерное обобщение приближения Перкуса-Йевики и развитый на его основе термодинамический формализм. Предсказания теории сравниваются с имеющимися данными компьютерных экспериментов. В главе 3 представлены и обсуждены результаты изучения фазового поведения бинарных атермических полимерных систем. Последняя глава работы посвящена модели кооперативной полимолекулярной сорбции.

² Rutherford S W *Carbon* 2003, 41, 622, Rutherford S W , Coons J E *Langmuir*, 2004, 20, 8681

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ АТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Теория. Рассмотрим смесь гомополимеров, состоящих из касающихся сферических звеньев А и В с диаметрами σ_A и σ_B . Все несвязанные звенья взаимодействуют между собой посредством потенциала твёрдых сфер. Цепи являются гибкими, так что каждое звено играет роль статистического (куновского) сегмента. В случае *аддитивной* смеси ближайшее расстояние между центрами разноимённых сфер равно $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$. Это тривиальное для твёрдых сфер “правило смешения” обычно никогда не выполняется для реальных веществ. Имеет смысл сразу учесть этот эффект, введя параметр неаддитивности Δ так, что контактное расстояние между поверхностями сфер А и В в *неаддитивной* смеси становится равным $\sigma_{AB}\Delta$ (рис. 1).

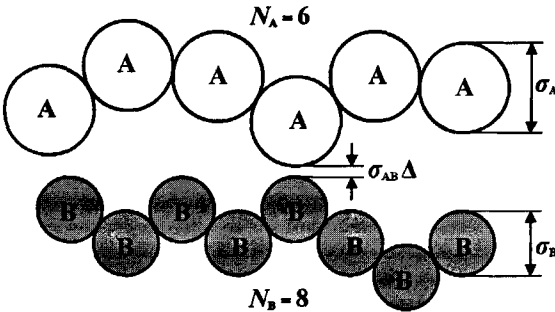


Рис 1 Цепи, построенные из касающихся твёрдых сфер с неаддитивным отталкиванием А-В. $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$, Δ - параметр неаддитивности; N_A и N_B - степени полимеризации.

Свободная энергия Гельмгольца смеси f (в единицах $k_B T$ и отнесённая на одно звено) может быть записана как:

$$f = f^{id} + f^{ex} = f^{id} + f^{hs} + f^{bond} + f^{\Delta}. \quad (1)$$

Здесь f^{id} – свободная энергия идеальной смеси

$$f^{id} = \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \frac{\rho \Lambda_i^3}{N_i e},$$

где ϕ_i - мольная доля звеньев в цепях типа i , ρ - полная плотность мономеров (звеньев) в смеси, Λ_i - длина тепловой волны де Бройля молекул типа i . Избыточная свободная энергия f^{ex} включает в себя свободную энер-

гию разорванных звеньев f^{hs} , вклад, учитывающий их связанность в цепи f^{bond} и вклад, описывающий неаддитивность А-В взаимодействий:

$$f^{hs} = -\ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{2\xi_0(1 - \xi_3)^2}, \quad (2)$$

$$f^{bond} = \left(1 - \frac{1}{\bar{N}}\right)\ln(1 - \xi_3) - \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)} \left[\sigma_A \phi_A \frac{N_A - 1}{N_A} + \sigma_B \phi_B \frac{N_B - 1}{N_B} \right], \quad (3)$$

$$f^\Delta = 4\pi\rho\sigma_{AB}^3\phi_A\phi_B g_{AB}(\sigma_{AB})\Delta. \quad (4)$$

где $\xi_j = \frac{\pi}{6}\rho(\phi_A\sigma_A^j + \phi_B\sigma_B^j)$, в частности, $\xi_3 = \eta$ представляет собой полную плотность (или коэффициент) упаковки смеси, \bar{N} – среднечисловая степень полимеризации. Выражения (2) и (3) идентифицируют полимерную теорию Перкуса-Йевики (РРУ-теорию) [1, 2]. Неаддитивный вклад (4) получен в рамках теории возмущений первого порядка относительно исходной аддитивной смеси. Он выражается через контактную величину средней межмолекулярной функции распределения звеньев А и В:

$$g_{AB}(\sigma_{AB}) = g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB}) - \frac{1}{2\sigma_{AB}(1 - \xi_3)} \left(\sigma_A \frac{N_B - 1}{N_B} + \sigma_B \frac{N_A - 1}{N_A} \right), \quad (5)$$

где $g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB})$ – контактная парная функция распределения для несвязанных звеньев А и В в приближении Перкуса-Йевики

$$g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB}) = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} \frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_{AB}}$$

Уравнение (5) показывает, что цепная связанность приводит к уменьшению вероятности контакта звеньев данной цепи со звеньями других цепей при данной плотности и составе смеси (эффект корреляционной полости).

Фактор сжимаемости смеси $Z \equiv \beta P/\rho$ (P – давление, $\beta \equiv 1/k_B T$) связан со свободной энергией через термодинамическое тождество $Z = \rho(\partial f/\partial \rho)_{T, \{\phi\}}$. Выражение для него получается следующим:

$$Z = Z^{hs} + Z^{bond} + Z^\Delta, \quad (6)$$

$$Z^{hs} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^3}, \quad (7)$$

$$Z^{bond} = -\phi_A \frac{N_A-1}{N_A} g_{AA}^{hs}(\sigma_A) - \phi_B \frac{N_B-1}{N_B} g_{BB}^{hs}(\sigma_B), \quad (8)$$

$$Z^\Delta = \frac{4\pi\rho\sigma_{AB}^3}{1-\xi_3} \phi_A\phi_B \left(g_{AB}(\sigma_{AB}) + \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2} \frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_{AB}} \right) \Delta. \quad (9)$$

Заметим, что связывание звеньев уменьшает давление смеси ($Z^{bond} < 0$), т.е. действует аналогично притяжению.

Уравнение спинодали. Бинарная смесь стабильна при данных P и T , если $G_2 \equiv \left(\partial^2 g / \partial \phi_A^2 \right)_{\beta, P} \geq 0$, где $g = f + Z$ – энергия Гиббса на одно звено (в единицах $k_B T$). Выражение для G_2 можно выразить как

$$G_2 = \frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} + \left(\frac{\partial^2 f^{ex}}{\partial \phi_A^2} \right)_{\beta, V} - K_T \left(\frac{\partial Z}{\partial \phi_A} \right)_{\beta, V}^2 \quad (10)$$

Здесь $K_T = (\partial \rho / \partial \beta P)_{\beta, \{n_i\}}$ – приведённая изотермическая сжимаемость. На спинодали G_2 обращается в нуль. В критическом состоянии кроме равенства $G_2 = 0$ должно выполняться условие $(\partial G_2 / \partial \phi_A)_{\beta, P} = 0$. Основные результаты расчёта фазовых диаграмм представлены ниже.

Аддитивные смеси ($\Delta = 0$). *Расслоение отсутствует для несжимаемой системы.* Мы получили, что для аддитивной атермической системы $(\partial^2 f^{ex} / \partial \phi_A^2)_{\beta, V} > 0$ при любых $\alpha = \sigma_A / \sigma_B$ и степенях полимеризации компонентов, т.е. фазовая нестабильность проявляется только при учёте сжимаемости смеси (последнего слагаемого в (10)).

Спинодали для смеси гомополимеров в координатах приведённое давление ($P^* \equiv \beta P \sigma_B^3$) – мольная доля звеньев цепей В приведены на рис. 1. Внутри спинодалей смесь абсолютно нестабильна и состоит из двух фаз. Спинодальная область расширяется с ростом α , а критические значения плотности упаковки η_{cr} и давления P_{cr}^* при этом понижаются. С уменьшением длины цепей компонентов двухфазная область сужается, а крити-

ческое давление повышается. Чем длиннее цепи, тем меньших различий размера звеньев требуется для расслоения смеси (рис. 2).

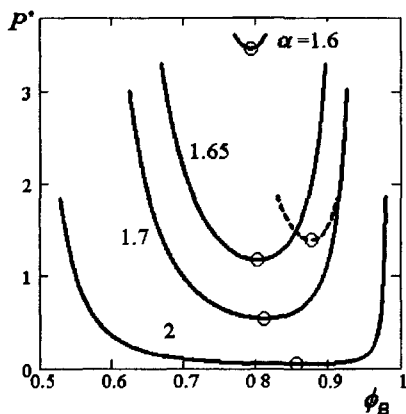


Рис. 1 Спинодали для смеси гомополимеров ($N_A = N_B = 100$) при разных $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$. Пунктир – спинопаль для случая $N_A = N_B = 50$ и $\alpha = 2$. Критические значения показаны кружками

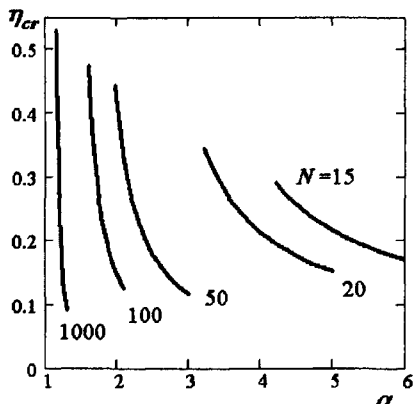


Рис. 2 Зависимость критической плотности упаковки от отношения диаметра звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ для бинарной смеси гомополимеров одинаковой длины N

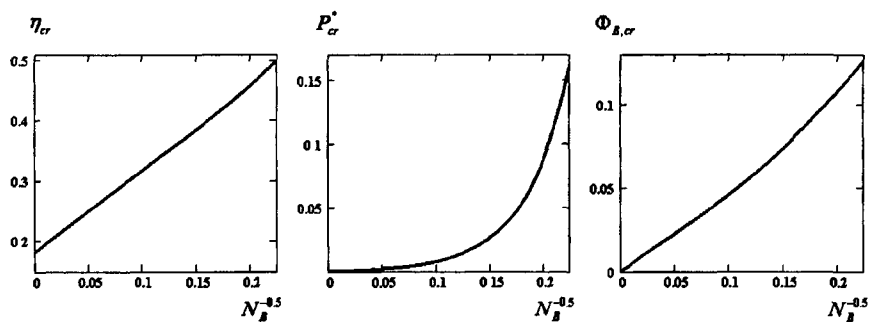


Рис. 3 Зависимость критической плотности упаковки, давления и объёмной доли полимера в растворе от степени его полимеризации при $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 10$.

В случае полимерного раствора ($N_A = 1, N_B \gg 1$) спинопаль аналогичны по виду изображённым на рис. 1, но для расслоения требуются заметные различия диаметров сфер А и В, причём необходимо, чтобы $\sigma_A > \sigma_B$. Было

найденно, что минимальное отношение диаметров А и В, приводящее к фазовому разделению, составляет $\alpha_{\min} \approx 5.33$ (при этом $\eta_{cr} = 0.5$). С ростом степени полимеризации критические значения убывают (рис. 3).

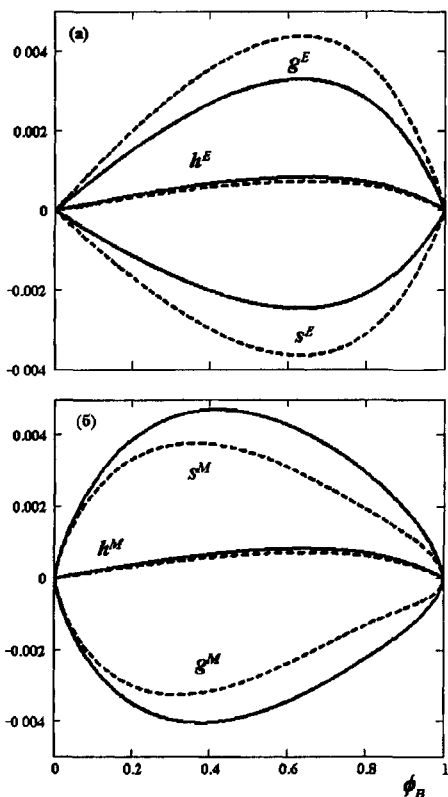


Рис. 4. Избыточные (а) и полные (б) функции смешения для смеси полимеров с $\alpha = 1.7$ и $N_A = N_B = 100$ при давлении $P^* = 0.5P_{cr}^*$ (сплошные линии) и $P^* = 2P_{cr}^*$ (пунктиры)

$g^E \cong -s^E$. С повышением давления отклонения от идеальности возрастают. Энергия смешения Гиббса g^M (рис 4б) увеличивается с давлением, и при $P^* > P_{cr}^*$ зависимость g^M от состава показывает два минимума (построени-

Отметим, что приведённое давление $P^* \sim 1/T$, поэтому для атермической системы нижнее критическое давление формально соответствует верхней критической температуре в обычных ван-дер-ваальсовых смесях. Тем самым увеличение давления в изучаемой смеси эквивалентно понижению температуры в системе с наличием притяжения между частицами.

На рис. 4 показаны избыточные и полные функции смешения для полимерной смеси (все функции отнесены на одно звено; энергетические величины выражены в единицах $k_B T$, а энтропия – в единицах k_B). Избыточная энтальпия h^E , хотя и положительна, но очень мала, и положительная избыточная энергия Гиббса $g^E = h^E - s^E$ почти полностью обязана отрицательной избыточной энтропии s^E (рис. 4а):

ем общей касательной к которым могут быть найдены составы фаз).

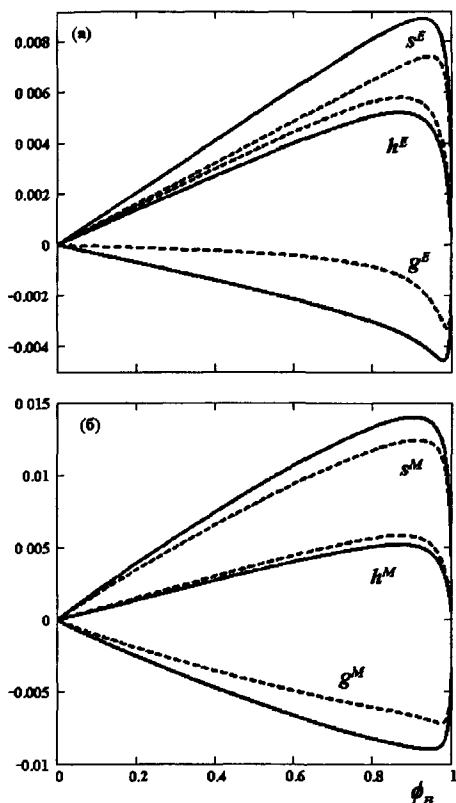


Рис 5. Избыточные (а) и полные (б) функции смешения для раствора полимера В в растворителе А при давлении $P^* = 0.8 P_{cr}^*$ (сплошные линии) и $P^* = 1.2 P_{cr}^*$ (пунктиры); $N_B = 1000$, $\alpha = 8$.

Функция смешения Гиббса g^M (рис. 5б) имеет область отрицательной кривизны при $P^* > P_{cr}^*$, что свидетельствует об образовании двухфазной системы.

“Движущая сила” расслоения. Как мы видели выше (рис 4), для атермической смеси термодинамическая движущая сила расслоения - энтропия. В

Термодинамические функции смешения для атермического полимерного раствора приведены на рис. 5. В отличие от случая полимерной смеси (когда длина цепей компонентов одинакова или различается не слишком сильно), наблюдается изменение хода избыточных функций. Вместо ряда $g^E > h^E > s^E$, обнаруженного для полимерной смеси, в данном случае $s^E > h^E > g^E$ (рис. 5а). Избыточная энтропия становится положительной (в согласии с классическим подходом Флори-Хаггинса), а избыточная энергия Гиббса g^E — отрицательной во всей области составов (даже при давлении, несколько превышающим критическое). Избыточная энтальпия $h^E > 0$ и вносит заметный вклад, сопоставимый с (благоприятным для смешения) энтропийным вкладом (особенно при надкритическом давлении).

этом случае $g^M \cong -s^M$ и при $P^* > P_{cr}^*$ энтропия смешения имеет область *положительной* кривизны (где она *выпукла вниз*), так что при фазовом расслоении происходит *увеличение* энтропии системы. С другой стороны, для атермического полимерного раствора (рис. 5) избыточная энтропия положительна, т.е. благоприятствует смешению, а движущей силой расслоения является энтальпия ($h^M = h^E > 0$).

Последнее замечание ставит под сомнение устоявшееся в литературе утверждение о чисто *энтропийной* природе расслоения в системах с твёрдоядерным (hard core) межчастичным взаимодействием. Поскольку для атермических систем внутренняя энергия смешения равна нулю, энергия смешения Гиббса есть

$$G^M = H^M - TS^M = PV^M - TS^M, \quad (11)$$

где S^M – энтропия смешения, V^M – изменение объёма при смешении. В свою очередь, в энтропии S^M можно выделить изохорический вклад S_v^M (при этом объём раствора V_0 равен сумме объёмов чистых компонентов) и вклад, связанный с изменением объёма системы при *изобарическом* смешении. Используя разложение в ряд Тейлора по степеням V^M , нетрудно найти, что

$$S^M - S_v^M \cong \frac{PV^M}{T} + \frac{1}{2} B_T \left(\frac{V^M}{V} \right)^2 k_B N_{tot}$$

где $V^M \equiv V - V_0$, а $B_T = (\partial \beta P / \partial \rho)_{\beta, \{n_i\}}$ – приведённый модуль упругости. Соотношение (11) теперь принимает вид

$$G^M \cong -TS_v^M - \frac{1}{2} B_T \left(\frac{V^M}{V} \right)^2 k_B T N_{tot}$$

Второе слагаемое очень мало по сравнению с первым: для расслаивающихся полимерных смесей оно не превышает сотых долей процента, а для полимерных растворов (где необходимы заметные величины α) оно не более 1.5%. Поэтому с высокой точностью

$$G^M \approx -TS_v^M$$

и, таким образом, тезис об энтропийном характере фазового расслоения в атермических системах оказывается приближённо верным, если подразумевать изменение энтропии для *изохорического* смешения.

Физический механизм расслоения в “hard core”-смесях активно обсуждается в литературе³ и качественно состоит в следующем. При сближении двух больших частиц (А) их исключённые объёмы перекрываются и появляется дополнительный свободный объём для малых частиц (В), который пропорционален диаметру малых частиц и площади контакта больших частиц. Как следствие, энтропия малых частиц увеличивается. Для того, чтобы стало возможно фазовое расслоение, необходимо чтобы этот энтропийный выигрыш превышал потерю трансляционной энтропии молекул А, вызванную их агрегацией. Результирующий прирост энтропии индуцирует эффективное притяжение между молекулами А, называемое также “depletion attraction”, поскольку оно есть результат вытеснения частиц В из пространства между частицами А. Потенциал притяжения растёт с концентрацией компонента В и с увеличением отношения диаметров частиц $\alpha = \sigma_A / \sigma_B$. Когда частицы В связаны в цепи, эффект притяжения становится ещё более существенным – факт, интерпретируемый в физике полимеров с помощью концепции экранирования⁴. Если к тому же и сферы А не независимы, а представляют звенья цепных молекул, то их агрегация под действием эффективного притяжения приобретает кооперативный характер (так как сблизившиеся звенья “тянут” за собой соседей по цепи). Тем самым становится понятной негативная роль связанности мономеров в цепи на термодинамическую стабильность атермических растворов и смесей.

Неаддитивные смеси ($\Delta \neq 0$). *Положительная неаддитивность* (когда ближайшее расстояние между разноимёнными мономерами больше полу-суммы их диаметров) приводит к расслоению атермической смеси с ростом её плотности. Причина вполне очевидна: дополнительное отталкивание

³ См., например. Tuinier R, Rieger J, de Kruijff C G *Adv. Colloid Interface Sci* 2003, 103, 1

⁴ Де Жен П *Идеи скейлинга в физике полимеров* М Мир, 1982, с 57

между разноимёнными частицами эквивалентно притяжению между одноимёнными частицами. Расслоение такого типа происходит и для "разорванных" мономеров А и В, но в случае связанных звеньев условия для дестабилизации гораздо мягче.

Для симметричного случая ($N_A = N_B = N$, $\alpha = 1$) получается следующее выражение для критического значения параметра неаддитивности

$$\Delta_{cr} = \left[12yN \left(\frac{3}{2}y + \frac{1}{N} \right) \right]^{-1}, \quad (12)$$

где $y = \eta/(1-\eta)$ и $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$. При достаточно больших N и типичных плотностях упаковки полимерной смеси ($y \sim 1$) формула (12) даёт $\Delta_{cr} \lesssim 1/N$, показывая сколь малые отклонения от аддитивности способны вызвать фазовое расслоение. Для критической величины плотности упаковки (при фиксированном Δ) мы получили

$$\eta_{cr} = \left[1 + 6\Delta \left(1 + \sqrt{1 + N/2\Delta} \right) \right]^{-1},$$

т.е. для очень длинных цепей $\eta_{cr} \sim N^{-1/2}$. Критическое давление оказывается при этом $\sim 1/N$, что эквивалентно тому, что $T_{cr} \sim N$.

Для более общей ситуации, когда $N_A \neq N_B$, аналитическое решение можно найти в приближении несжимаемой смеси. В этом случае свободная энергия смешения сводится к форме Флори-Хаггинса

$$f^M = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + 24\eta g_{AB} \Delta \phi_A \phi_B \quad (13)$$

с атермическим параметром χ :

$$\chi \equiv 24\eta g_{AB} \Delta = 12y \left(3 + \frac{N_A + N_B}{N_A N_B} \right) \Delta,$$

где g_{AB} - межмолекулярная корреляционная функция звеньев А и В в аддитивной системе (выражение (5)). В случае полимерного раствора ($N_B \gg 1, N_A = 1$) легко получить, что $\chi_{cr} \sim \Delta_{cr} \sim N_B^{-0.5}$, а $(P_{cr}^*)^{-1} \sim N_B^{0.5}$, как и следовало ожидать для "атермической модели Флори-Хаггинса" (13).

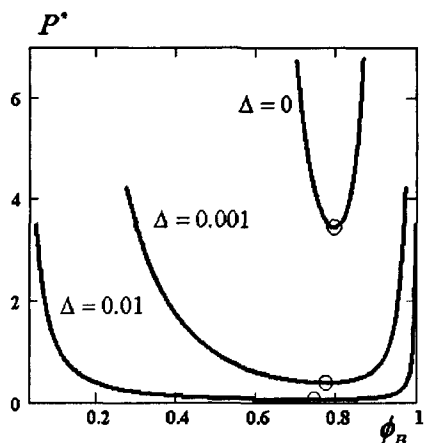


Рис. 6 Спинодали для смеси цепей А и В ($N_A = N_B = 100, \alpha = 1.6$) при различной величине параметра $\Delta > 0$

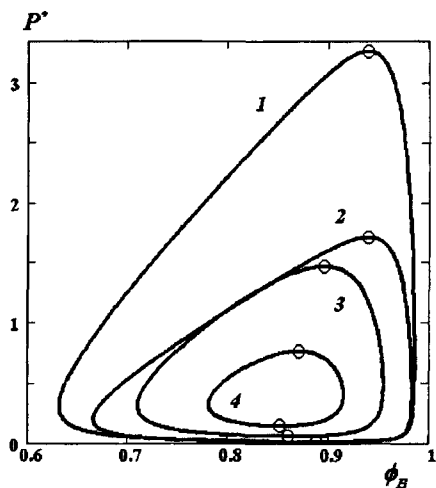


Рис. 7. Спинодали для смеси цепей ($N_A = N_B = 100$) с отрицательным параметром неаддитивности

1 - $\alpha = 2.3, \Delta = -0.001$;

2 - $\alpha = 2.3, \Delta = -0.0015$;

3 - $\alpha = 2, \Delta = -0.001$;

4 - $\alpha = 1.9, \Delta = -0.001$.

На рис. 6 показано, как влияет неаддитивность А-В-отталкивания на стабильность атермической смеси. Если смесь расслаивается благодаря асимметрии размеров мономеров, то введение положительной неаддитивности ещё более усугубляет ситуацию: двухфазная область заметно расширяется, а критическое давление сильно уменьшается. Здесь налицо проявление синергетического эффекта α и $\Delta > 0$.

Интересно исследовать случай, когда неаддитивность взаимодействия А-В отрицательная. Физически это означает допущение некоторого перекрытия мономеров А и В. Такое перекрытие аналогично короткодействующему притяжению и, следовательно, должно предотвращать фазовое разделение. Имеющиеся в литературе сведения о фазовом поведении смесей твёрдых сфер с отрицательным Δ говорят о том, что они всегда гомогенны независимо от различия диаметров сфер. Как мы установили выше, связывание твёрдых сфер в линейные цепи является, наряду с асимметрией размеров мономеров, очень сильным дестабили-

зирующим фактором. Достаточно ли его, чтобы “заставить” смесь расслаиваться, даже если $\Delta < 0$? Ответ на этот вопрос положительный – иллюстрация представлена на рис. 7. Определённая комбинация отношения диаметра звеньев α с отрицательной неаддитивностью приводит к фа-

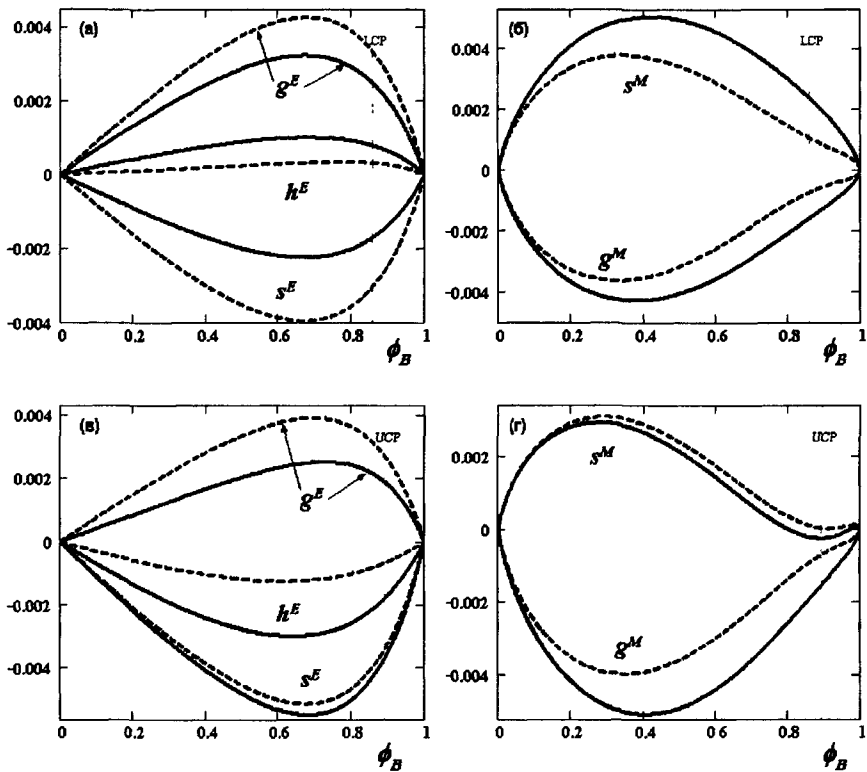


Рис 8 Избыточные (а, в) и полные функции смешения (б, г) для смеси полимеров с замкнутой спинойдалью ($N_A = N_B = 100$, $\Delta = -0.001$, $\alpha = \sigma_A / \sigma_B = 2$). Функции на верхних графиках (а, б) построены при *нижнем* критическом давлении $P_{LCP}^* \cong 0.06$ (сплошные линии) и при давлении $4P_{LCP}^*$ (штриховые); функции на нижних графиках соответствуют *верхнему* критическому давлению $P_{UCP}^* \cong 1.47$ (сплошные линии) и давлению $0.5P_{UCP}^*$ (штриховые). Вертикальные пунктиры показывают критические значения доли звеньев В.

зовым диаграммам с замкнутой неустойчивой областью. Баланс α и Δ

весьма тонкий. Увеличение $|\Delta|$ при данном α сужает двухфазную область, приводя в итоге к её исчезновению. Напротив, рост α при фиксированном Δ расширяет область неустойчивости, вытягивая её вверх, но при дальнейшем увеличении α замкнутая область разрывается, и мы приходим к U-образной спинодали с нижней критической точкой (как на рис. 1). Полученные фазовые диаграммы являются следствием цепной природы молекул компонентов, поскольку наблюдаются лишь при некоторой минимальной длине цепей. Так, при $\alpha = 2.3$ и $\Delta = -0.001$ замкнутая двухфазная область появляется, начиная со степени полимеризации цепей А и В, равной 50.

Функции смешения для фазового расслоения с двумя критическими давлениями показаны на рис. 8. Вблизи нижней критической точки изменение избыточных функций смешения с составом смеси то же, что в случае расслоения аддитивной смеси (рис. 4). Для верхней критической точки мы видим, что здесь также $g^E > h^E > s^E$, но отрицательна не только избыточная энтропия смешения, но и энтальпия. Последнее означает сжатие смеси ($V^M < 0$) при верхнем критическом давлении. Заметим, что нижнее критическое давление (P_{LCP}^*) соответствует ВКТР, а верхнее критическое давление (P_{UCP}^*) – НКТР в реальной “термической” системе. Подчеркнём, что замкнутые фазовые диаграммы обнаруживаются только при учёте сжимаемости атермической смеси.

Отметим, в заключение, что развитая в работе статистико-термодинамическая теория (РРУ-теория) демонстрирует количественное согласие с имеющимися данными машинных экспериментов.

МОДЕЛЬ КООПЕРАТИВНОЙ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ (КПС)

Рассматриваемая модель предложена нами для описания изотерм сорбции спиртов в политриметилсиллилпропине (ПТМСП) [3]. Изотермы сорбции имеют S-образную форму с индукционным периодом и резким увеличением сорбции по достижении некоторой пороговой величины относительного давления (рис. 9).

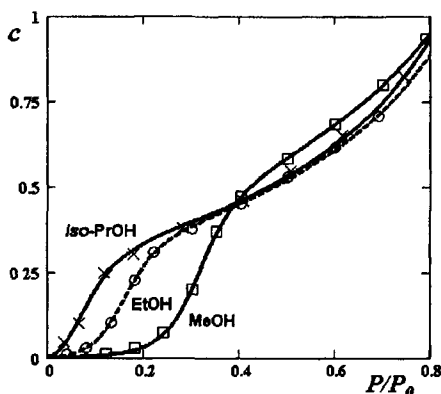


Рис 9. Изотермы сорбции спиртов в ПТМСР. Точки – экспериментальные данные [Nakanishi K. et al., *Polym. J.* 1987, 19, No. 2, 293-296], линии – аппроксимация по уравнению изотермы КПС. Сорбция C выражена в моль (спирта)/моль (звеньев ПТМСР).

Необходимое условие, приводящее к изотермам такого вида – слабое сродство сорбат-сорбент, и, наоборот, заметные взаимодействия сорбат-сорбат. При этом сорбция может стать кооперативной, когда занятые сорбционные центры (СЦ) повышают вероятность заполнения соседних с ними центров. В случае молекул спиртов такая кооперативность возможна благодаря образованию между ними водородных связей.

ПТМСР – стеклообразный полимер с высокой долей свободного объема, который внутри полимерной матрицы образует сеть взаимосвязанных микрополостей. Согласно недавней работе⁵ их объемная доля в полимере (fractional cavity volume) составляет 15.6%, а средний диаметр – 11.2 Å.

Для целей модельного изучения равновесной сорбции можно отвлечься от реальной топологии свободного объема и рассматривать его как совокупность линейных каналов, состоящих из элементарных единиц – дырок. Эти дырки служат для сорбирующихся молекул первичными СЦ.

Модель сорбции паров спиртов в гидрофобном сорбенте (ПТМСР) можно описать следующим образом. Молекулы спирта A заполняют дырки каналов. При этом исходный “дырочный гомополимер” превращается в бинарный сополимер, состоящий из дырок “0” и сорбированных молекул “1”. Сорбция молекул A в каналах (“основных цепях”) происходит кооператив-

⁵ Wang X -Y et al *Polymer*, 2004, 45, 3907

18
 но. Это означает, что сорбированная молекула облегчает попадание молекул A в соседние с ней дырки (константы равновесия $K_1, K_2 > K_0$; рис. 10).

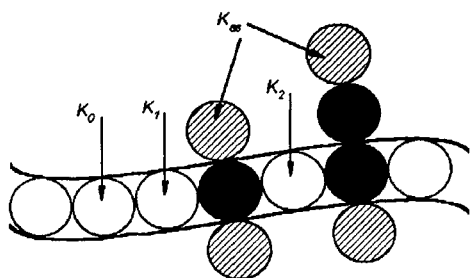


Рис. 10. Схема модели КПС. Белые шары – первичные СЦ (дырки), чёрные – сорбированные молекулы. Константы равновесия K_0, K_1 и K_2 отвечают заполнению первичных СЦ. Штрихованные шары – вторичные СЦ, заполняемые с константой K_∞ .

Заполнение первичных СЦ описывается следующими реакциями:



Здесь 010 обозначает триаду звеньев с занятым центральным звеном и пустыми звеньями справа и слева и т.д., K_i – константы равновесия ($i = 0, 1, 2$ в зависимости от числа прореагировавших соседей центрального звена). Набор реакций (14) характеризует модель Изинга. Наряду с этим происходит образование боковых ассоциатов:



где $1(i-1)$ обозначает занятое СЦ основной цепи с $(i-1)$ боковыми звеньями, $K_{a,i}$ – константа реакции ассоциации (полагаемая одинаковой для всех i).

Совместный анализ сорбционных равновесий (14) и (15) приводит к следующему выражению для степени заполнения (относительной концентрации сорбированных молекул):

$$\theta \equiv \frac{C}{C_m} = \frac{K_0 a L^2}{K_0 a L + W^2}, \tag{16}$$

где
$$L = 1/(1 - K_{as}a), \quad W = \frac{1}{2} \left[1 - K_1aL + \sqrt{(1 - K_1aL)^2 + 4K_0aL} \right].$$

Выражение (16) и есть уравнение изотермы КПС. Здесь C – число сорбированных молей, а C_m – максимальное число молей сорбата в основной цепи (монослое), отнесённых на 1 г или 1 моль звеньев полимера; a – активность сорбата в объёмной фазе (для идеального пара $a = P/P_0$, P – давление пара над системой сорбат-полимер, P_0 – давление пара чистого жидкого сорбата). Заметим, что величина L равна среднему числу сорбционных слоёв так, что $\theta = \bar{\theta}_1 \cdot L$, где $\bar{\theta}_1$ – степень заполнения первого слоя.

В отсутствие кооперативного эффекта ($\sigma \equiv K_1/K_0 = 1$) величина $W = 1$ и выражение (16) переходит в уравнение БЭТ⁶. В другом частном случае, когда $K_{as} = 0$, уравнение (16) переходит в уравнение изотермы Изинга, а если к тому же и $\sigma = 1$, то оно сводится к уравнению Ленгмюра.

С помощью уравнения КПС были аппроксимированы изотермы сорбции спиртов в ПТМСП [3, 4]. Примеры изотерм приведены на рис. 9, а полученные параметры представлены в таблице.

Таблица. Параметры уравнения изотермы КПС для системы спирт-ПТМСП (T = 298 K). Экспериментальные данные:

^(a) – [Nakanishi K. *et al.*, *Polym. J.* 1987, **19**, No. 2, 293-296],

^(c) – [Волков А В. *и др.*, *Высокомолек соед Б* 2002, **44**, № 6, 1064-1068]

Спирт	C_m	K_0	σ	K_{as}	R^2
MeOH ^(a)	0.39	0.069	35 20	0.745	0.9999
EtOH ^(a)	0.32	0.380	14 11	0.802	0.9999
PrOH ^(c)	0.33	1.327	8 20	0.821	0.9991
iso-PrOH ^(a)	0.32	2.021	5.23	0.826	0.9995

R^2 – коэффициент корреляции.

Уравнение изотермы КПС содержит четыре параметра: K_0 , K_1 (или σ), K_{as} и C_m . Константа равновесия K_0 есть мера сродства сорбата к

полимеру и пропорциональна константе Генри. Она закономерно растёт в ряду MeOH, EtOH, PrOH, *iso*-PrOH. Параметр кооперативности $\sigma = K_1/K_0$, который отражает взаимодействие сорбированных молекул, являющихся соседями по основной цепи, наоборот, убывает в этом ряду. Это согласуется с тем, что константы ассоциации линейных спиртов уменьшаются с ростом числа атомов углерода в молекуле и, кроме того, ассоциаты линейных спиртов прочнее ассоциатов своих изомеров⁷. Параметр C_m (ёмкость монослоя или “ёмкость наноканалов” полимерного стекла), пропорциональный максимальному числу доступных сорбционных мест, – наибольший для самых “маленьких” молекул MeOH, что вполне разумно. Константа ассоциации K_{α} , как легко показать, равна доле молекул сорбата в боковых цепях при предельном насыщении ($\alpha=1$). Соответственно, $(1-K_{\alpha})$ равно степени заполнения первого слоя при $\alpha=1$. С точки зрения термодинамического сродства он должен быть наименьшим для MeOH и наибольшим для *iso*-PrOH (см. таблицу).

На рис. 11 показаны степени заполнения сорбционных слоёв согласно модели КПС для систем MeOH/ПТМСП и PrOH/ПТМСП. Выражение для степени заполнения k -го слоя имеет вид: $\tilde{\theta}_k = \theta \cdot [(1-K_{\alpha}\alpha)(K_{\alpha}\alpha)^{k-1}]$

Сорбция в 1-м, 2-м и т.д. слоях характеризуется “задержкой”, возрастающей с увеличением номера слоя. Более длинный индукционный период наблюдается для MeOH в соответствии с его меньшим сродством к полимеру по сравнению с PrOH. Набухание для каждой пары спирт/ПТМСП начинается с определённой пороговой величины активности сорбата a_{thr} [4]. Чем “короче” молекула спирта, тем выше порог набухания (пунктирные линии на рис. 11).

Разумно допустить, что сорбция начинается с заполнения микрополостей (“preexisting holes”) полимерного стекла и не сопровождается

⁶ Точнее в уравнение БЭТ, модифицированное Андерсоном [Anderson R.B. *J. Amer. Chem. Soc.* 1946, **68**, 686], который ввел константу равновесия, подобную нашей K_{α}

⁷ Kulikov D. *et al*, *Fluid Phase Equilib.* 2001, **192**, 187.

набуханием, пока толщина спиртовых ассоциатов не превысит их среднего размера.

Толщину ассоциатов можно оценить как $d \sim 2l_R$, где l_R — длина углеводородного радикала (радикалы при этом находятся в *транс*-положении по отношению к зигзагообразной цепочке водородных связей). Тогда $d \sim 6 \text{ \AA}$ для MeOH, $\sim 8 \text{ \AA}$ для EtOH и $\sim 11 \text{ \AA}$ для PrOH⁸. Толщина пропанолового ассоциата хорошо согласуется со средним размером микрополостей в полимере ($\approx 11 \text{ \AA}$), тогда как ассоциат метанола почти вдвое тоньше. Из этого следует, что набухание в системе PrOH/ПТМСП будет, вероятно, происходить уже при незначительных степенях заполнения 2-го слоя. В случае же сорбции

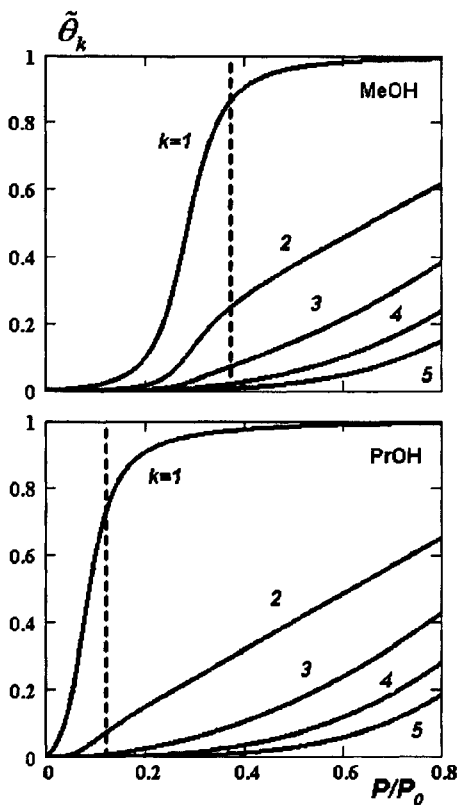


Рис 11 Степени заполнения первых пяти сорбционных слоёв при сорбции MeOH и PrOH в ПТМСП. Пунктирные линии соответствуют величинам активности, при которых начинается набухание сорбента [4].

MeOH набухание полимера будет отсутствовать даже при частично заполненных 2-м и последующих слоях.

Картина послойного заполнения (рис. 11) вполне согласуется с приведённой полуколичественной аргументацией. Для PrOH $a_{dir} \approx 0.12$, и в ещё ненабухающем образце сорбированные молекулы заполняют 1-й слой на

⁸ Когановский А М, Левченко Т М, Кириченко В А. Адсорбция растворённых веществ Киев Наукова думка, 1977, с 25

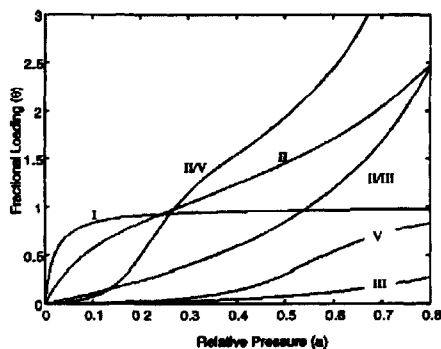


Рис. 12. Примеры типов изотерм, предсказываемых моделью КПС
График взят из работы [Rutherford S W, Coons J E *Langmuir* 2004, 20, No 20, 8681-8687]

75%, 2-й – на 8% (в остальных слоях – не более процента). Для MeOH порог набухания $a_{thr} \approx 0.37$; при этом 1-й слой заполнен на 87%, 2-й – на 26%, 3-й – на 8%, 4-й – на 3%.

В заключение отметим, что модель КПС способна “охватить” изо-термы всех пяти типов (по классификации Брунауэра), а также их различные сочетания (рис. 12).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита аналитическая статистико-термодинамическая теория растворов гибкоцепных молекул, состоящих из касающихся твёрдых сфер, в рамках полимерного аналога приближения Перкуса-Йевики.
2. Исследована спинодальная нестабильность бинарных атермических смесей и растворов гомополимеров в зависимости от отношения диаметра звеньев А и В (параметр $\alpha = \sigma_A / \sigma_B$), длины цепей (N_A, N_B) и эффекта неаддитивности контактов А-В (параметр Δ):
 - Впервые показано, что аддитивные ($\Delta = 0$) смеси гибкоцепных полимеров при $\alpha \neq 1$ расслаиваются с увеличением давления на две “жидкие” фазы. Обязательное условие расслоения – учёт сжимаемости системы. Цепная природа молекул существенно понижает термодинамическую стабильность. В частности, монодисперсная смесь цепей с длиной $N = 10000$ расслаивается уже при $\alpha = 1.05$, тогда как полимерный раствор ($N_A = 1, N_B \gg 1$) становится неустойчивым при $\alpha > 5$;

- Впервые для атермических систем предсказаны фазовые диаграммы с замкнутой двухфазной областью. Они наблюдаются при определённой комбинации различия размера звеньев и величины отрицательной неаддитивности А-В-взаимодействий;
 - Установлено, что для аддитивной полимерной смеси ($N_A - N_B$) "движущая сила" фазового разделения – отрицательная избыточная энтропия смешения, тогда как расслоение полимерного раствора ($N_A \ll N_B$) обязано положительной энтальпии смешения (увеличению объёма);
 - Термодинамика несжимаемой смеси твёрдоцепных молекул одинаковой толщины следует теории Флори-Хаггинса с *атермическим* параметром взаимодействия. Расслоение смеси происходит при очень малых значениях параметра неаддитивности ($\Delta \sim 1/N$).
3. Разработана аналитическая модель кооперативной полимолекулярной сорбции, использованная для описания S-образных изотерм сорбции спиртов в ПТМСП. Согласно ей кооперативное заполнение сообщающихся микрополостей полимера сочетается с "прорастанием" ассоциатов сорбированных молекул вглубь полимерной матрицы. Уравнение модели в частных случаях сводится к уравнениям Изинга и Брунауэра-Эммета-Теллера. Полученное уравнение изотермы позволяет дать непротиворечивое объяснение механизма сорбции алифатических спиртов в ПТМСП.

Вместо заключения

Согласно широко распространённому взгляду, фазовое разделение бинарных растворов связано с невыгодностью энергетических взаимодействий между разноимёнными молекулами по сравнению с одноимёнными. Другое, более общее утверждение гласит: "Энтропия – мера беспорядка".

Обнаруженные в настоящей работе энтропийные фазовые переходы в полимерных системах, в которых все взаимодействия сводятся к взаимонепроницаемости мономерных звеньев, заставляют переосмыслить вышеприведённые стереотипы.

Список публикаций по теме диссертации

- 1 Malakhov A.O., Brun E.B. Multicomponent hard-sphere heterochain fluids: equations of state in a continuum space. *Macromolecules* 1992, **25**, No. 23, 6262-6269.
- 2 Малахов А.О., Брун Е.Б. Уравнения состояния многокомпонентной смеси гетероцепных молекул, построенных из касающихся твердых сфер, и другие свойства. *Высокомолек. соед. А* 1992, **34**, № 8, 84-97.
3. Малахов А.О., Волков В.В. Уравнение кооперативной полимолекулярной сорбции: приложение к системе спирт/политриметилсилилпропин. *Высокомолек. соед. А* 2000, **42**, № 10, 1721-1729.
4. Волков А.В., Федоров В.Е., Малахов А.О., Волков В.В. Сорбция паров метанола, этанола и пропанола в политриметилсилилпропине и набухание полимера. *Высокомолек. соед. Б* 2002, **44**, № 6, 1064-1068.
5. Малахов А.О., Березкин В.Г., Сорокина Е.Ю., Волков А.В., Волков В.В. Политриметилсилилпропин как неподвижная фаза в капиллярной газодсорбционной хроматографии спиртов: эффект увлажнения газаносителя. *Высокомолек. соед. Б* 2004, **46**, № 1, 136-144.
6. Малахов А.О., Волков В.В. Фазовое расслоение в атермических полимерных системах *Высокомолек. соед. А* 2005, **47**, № 12, 2146-2156.
7. Малахов А.О., Волков В.В. Макромолекулы с неаддитивным потенциалом твердых сфер: фазовое поведение смесей согласно обобщенной теории Перкуса-Йевики. *Материалы Второго Всероссийского Каргинского Симпозиума*, Черногловка, 29-31 мая, 2000, с.15.
8. Volkov V.V., Malakhov A.O., Khotimsky V.S. and Platé N.A. Pervaporation and sorption of associating fluids in nanopores of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Proc. of the International Conference "Euromembrane 2000"*, Jerusalem, Israel, September 24-27, 2000, p.59.
9. Malakhov A.O., Volkov V.V. Phase separation in hard-sphere chain mixtures. *4-й Международный симпозиум "Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах"*, Санкт-Петербург, 3-7 июня, 2002, Р-065.
10. Малахов А.О. Фазовое расслоение в атермальных полимерных системах. *Научная конференция ИНХС им. А.В. Топчиева*, Москва, 12-14 февраля, 2003, с.27.

Заказ № 2170 Подписано в печать 18.11.2005 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (095) 797-75-76; (095) 778-22-20
www.cfr.ru ; [e-mail:info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

6 - 2 2 7 4 6

РНБ Русский фонд

2006-4

27026