

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В.И. Кленин, С.Л. Шмаков

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра полимеров

E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru, ShmakovSL@info.sgu.ru

Обсуждается некорректность построения бинадали (бинарная система *мономолекулярный полимер + низкомолекулярная жидкость*) и границы области фазового разделения (полимерная система *полимолекулярный полимер + низкомолекулярная жидкость*) по фиксированию заданного уровня мутности системы при движении конфигуративной точки из однофазной области в направлении области фазового разделения.

Ключевые слова: фазовое разделение, бинадаль, спинодаль, помутнение.

Phase Separation in Polymeric Systems

V.I. Klenin, S.L. Shmakov

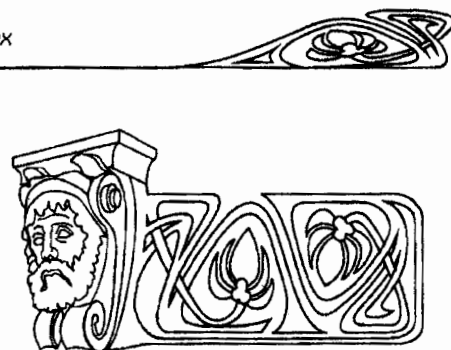
The incorrectness of plotting the binodal (for the binary system *monomolecular polymer + low-molecular-weight liquid*) or phase separation boundary (that with a polymolecular polymer) by means of fixing a certain turbidity level at the configurative point's movement from the single-phase range towards the phase separation one is discussed.

Key words: phase separation, binodal, spinodal, turbidity.

Диаграммы состояния, или фазовые диаграммы многокомпонентных систем, служат основой современного материаловедения. Это фундаментальное положение в полной мере относится к системам с участием полимеров (полимерным системам) [1–4].

Вследствие полимолекулярности полимерного вещества, большой молекулярной массы, конформационных особенностей макромолекул фазовое разделение в полимерных системах происходит очень своеобразно, что подробно обсуждено, в частности, в [3].

В этой связи фазовый анализ даже самого простого варианта системы *полимер (П) + + низкомолекулярная жидкость (НЖ)* наталкивается на серьёзные принципиально-теоретические и экспериментальные трудности, что приводит к ограничению круга экспериментальных методов, традиционно применяемых для фазового анализа смесей низкомолекулярных соединений, и необходимости разработки новых методов, учитывающих особенности полимерных систем.



В первую очередь, сказанное относится к так называемому методу точек помутнения. Данный метод «заключается в определении температур начального помутнения растворов, которые принимают за температуру фазового разделения ($T_{\text{фр}}$)... За температуру расслаивания принимают температуру появления устойчивого помутнения, фиксируемого визуально... Более 80% всех определённых к настоящему времени диаграмм состояния полимерных систем получено этим методом» [2].

Для обсуждения проблемы на рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные этим методом для конкретной системы ПС+ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) [5] и принятые за исходные для дальнейшего исследования данной системы [6, 7]. Они дополнили базу данных по фазовым диаграммам полимерных систем [4].

Между тем даже беглого взгляда достаточно для суждения о несоответствии приведённых данных самым общим положениям теории фазового разделения системы П+НЖ, согласно которым при увеличении молекулярной массы (ММ) полимера бинадали и спинодали системы П+НЖ с ВКТС уширяются с возрастанием критической температуры $T_{\text{кр}}$ до $T_{\text{кр}} = \theta$ и уменьшением критической концентрации $c_{\text{кр}}$ вплоть до нуля [8, 9] (см. для примера рис. 3.9 в [3]).

Для более обстоятельного анализа мы построили бинадали и спинодали по теории Флори–Хаггинса (первое приближение) [8,9] для данной системы. Адекватность этой модели определяется неполярностью полимера и слабой полярностью растворителя. В системе отсутствуют водородные связи. С учётом молекулярной массы мономерного звена ПС, мольного объёма ДЭГФ и ММ образцов ПС (1–4 в порядке увеличения ММ) [5] чис-

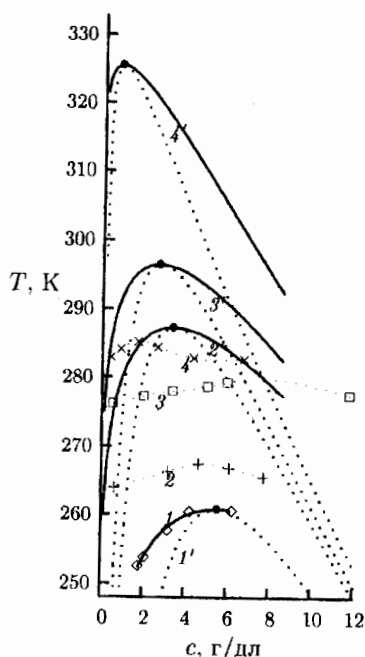


Рис. 1. Экспериментальные точки помутнения в системе ПС+ди(2-этилгексил)фталат по данным работы [5]. ММ образцов ПС = $M \cdot 10^{-3}$: 57(1); 160 (2); 250 (3); 3000 (4). Расчётные бинадали (непрерывные кривые) и спинодали (пунктирные кривые) для той же системы с $z = 342$ (1'); 960 (2'); 1500 (3'); 18000 (4')

ло ячеек в решёточной модели было принято $z = 342$, 900, 1500 и 18000 соответственно. Для более наглядного сравнения с теорией за левую ветвь бинадали мы условно приняли экспериментальные точки для самого низкомолекулярного образца ПС, тем более что из всех экспериментальных кривых именно эта наиболее похожа на бинадаль даже качественно, что отражается в хорошем соответствии экспериментальных точек подобранной бинадали с параметром взаимодействия:

$$\chi_1 = \frac{62}{T} + 0,317.$$

Регрессию указанной бинадали проводили по алгоритму, представленному в [10].

На рис. 1 построены расчётные бинадали и спинодали системы ПС+ДЭГФ для образцов ПС с $z=342$ (кривая 1'), 960 (2'), 1500 (3') и 18000 (4'). Как и следовало ожидать, различие экспериментальных точек и теоретических бинадалей впечатляющее.

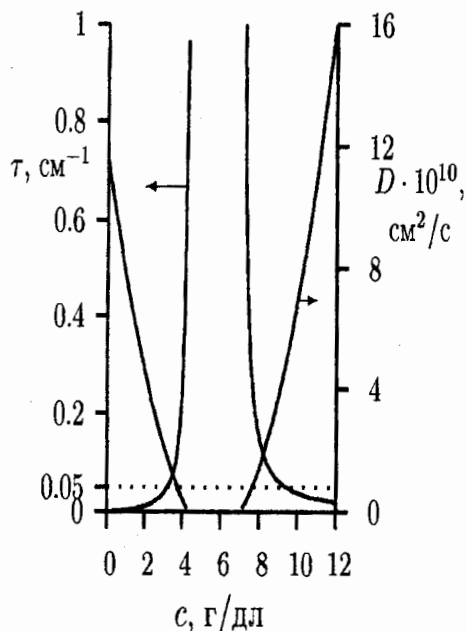


Рис. 2. Концентрационная зависимость расчётной мутности τ , см^{-1} и коэффициента диффузии макромолекул D для раствора ПС с $M = 57 \cdot 10^3$ ($z = 342$) при $T = 258 \text{ K}$

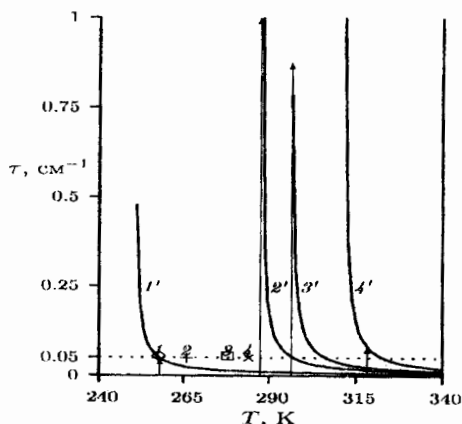


Рис. 3. Температурная зависимость мутности растворов образцов ПС (1'-4') с концентрацией $c = 3,2 \text{ г/дл}$. Цифрами 1-4 обозначены температуры помутнения для растворов образцов ПС (1-4) концентрации $c = 3,2 \text{ г/дл}$ согласно данным [5] (рис.1). Вертикальные прямые со стрелками соответствуют температурам расчётной бинадали (см. рис. 1)

Для дальнейшего анализа ситуации на рис. 2 построены изотермы мутности растворов τ и коэффициента диффузии D макромолекул ПС для $T = 258 \text{ K}$, а на рис. 3 показана температурная зависимость $\tau = \tau(T)$ растворов четырёх образцов ПС для $c = 3,2 \text{ г/дл}$.

Мутность растворов рассчитывали по формуле Эйнштейна-Дебая-Бики [11]:



$$\tau = \frac{HRT \bar{V}_{01} c}{\partial(\pi \bar{V}_{01})} = - \frac{HRT \bar{V}_{01} c}{\partial \mu_1},$$

где

$$H = \frac{32 \pi^3 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{3 \lambda_0^4 N_A} \quad (1)$$

(см. также [3], с.314).

Коэффициент диффузии D рассчитывали по формуле

$$D = \frac{x_1 M}{N_A f_2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right) = - \frac{x_1 M}{N_A f_2 \bar{V}_{01}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right) \quad (2)$$

(см. (3.3–12) в [3]).

Таким образом, характерные особенности τ и D задаются поведением производной

$\frac{\partial \mu_1}{\partial c}$ как

$$\tau \sim - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)^{-1}, \quad D \sim - \frac{\partial \mu_1}{\partial c}, \quad (3)$$

что имеет решающее значение в опытах с растворами вообще и с растворами полимеров в частности, в которых конфигуративная точка перемещается по изотерме (см. рис. 2) или по температурной шкале при $c = \text{const}$ (см. рис. 3). Из (3) следует, что на спинодали $\tau \rightarrow \infty$, а $D \rightarrow 0$.

Из рис. 2 следует, что концентрация бинодали c_1 при температуре $T = 258$ К для первого образца ПС не является особой точкой на зависимости $\tau = \tau(c)$ так же, как и температура бинодали при $c_1 = 3,2$ г/дл зависимости $\tau = \tau(T)$ для того же образца (см. рис. 3).

Если за бинодаль принять кривую 1 на рис. 1, следовательно, в данном конкретном исполнении метода за уровень «устойчивого помутнения» было выбрано значение мутности $\tau = 0,05 \text{ см}^{-1}$. В случае работы с прибором оператор устанавливает, скажем, этот уровень $\tau = 0,05 \text{ см}^{-1}$ и фиксирует его для всей серии экспериментов или даже для всех процедур такого рода. Фиксируя этот уровень мутности для остальных образцов ПС, авторы [5] для $c = 3,2$ г/дл в качестве бинодальных температур получили $T \approx 266; 278; 284$ К (см. рис. 1, 3), а должны были бы по идее зафиксировать $T = 297; 306$ и 323 К (см. рис. 3). Из рис. 3 уже следует некорректность фикси-

рования температур бинодали по достижении какого-либо определённого уровня мутности, так как температура бинодали соответствует всегда (!) разному уровню мутности в зависимости от степени удалённости данной концентрации раствора от критической концентрации системы. Это хорошо видно из рис. 3. Если для образца 4 уровень мутности где-то соизмерим с принятым условно (!) порогом в $0,05 \text{ см}^{-1}$, то бинодальные температуры для образцов 3 и 2 соответствуют бесконечно большой мутности, так как при $c = 3,2$ г/дл бинодаль очень близка к спинодали (см. рис. 1). Фиксируя температуру какого-либо определённого уровня мутности в растворах концентрации, оказавшейся близкой к критической (заведомо неизвестной), оператор неизбежно завывает температуру бинодали. У авторов [5] получилось, правда, наоборот, поскольку причин и для таких артефактов в процедуре «устойчивого помутнения» довольно много.

До сих пор речь шла о термодинамических аспектах проблемы, но поскольку «устойчивое помутнение» фиксируется в условиях движения конфигуративной точки с конечной скоростью, возникают проблемы кинетического характера. В момент пересечения бинодали конфигуративная точка внедряется в область метастабильного состояния растворов, в котором система с неизбежностью будет пребывать в течение индукционного периода неизвестной продолжительности. Наверняка известно только то, что вблизи бинодали (уже со стороны метастабильной области) индукционный период имеет очень большую (теоретически – бесконечную) продолжительность. Имея это в виду, можно констатировать принципиальную (!) невозможность зафиксировать точку на бинодали при движении конфигуративной точки из стабильной области раствора с конечной скоростью.

В метастабильной области на мутность системы, обусловленной флуктуациями концентрации и прогрессивно возрастающей (см. рис. 3), в любой момент (какой – неизвестно!) может наложиться мутность, связанная формированию частиц новой фазы. Поэтому установить, что именно фиксирует



оператор, отмечая температуру какого-то заранее выбранного уровня мутности, в принципе невозможно. И это ещё не всё! При движении конфигуративной точки либо по изотерме, либо по температурной шкале при $c = \text{const}$ в направлении к области фазового разделения $\frac{\partial \mu_1}{\partial c}$ уменьшается с $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right) \rightarrow 0$ вблизи спинодали (рис. 4). На основании (2) и (3) в этой области диаграммы состояния $D \rightarrow 0$.

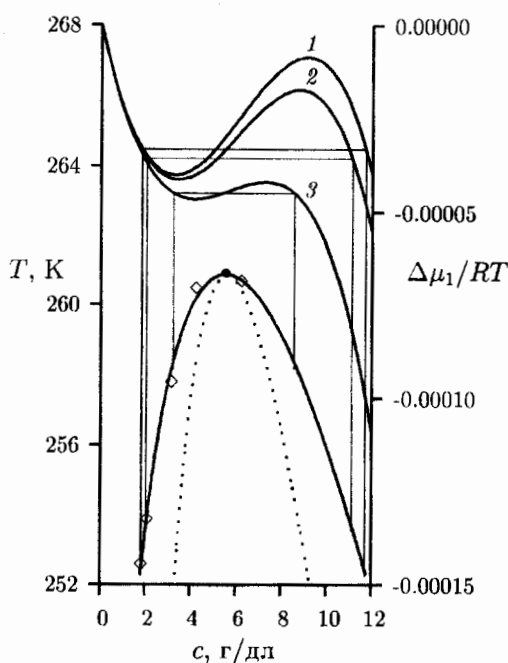


Рис. 4. Химический потенциал смешения растворителя $\Delta\mu_1/RT$ для системы ПС(1 образец)+ДЭГФ при $T = 252,6$ (1), $253,9$ (2) и $257,8$ К (3). Бинодаль (непрерывная кривая) и спинодаль (пунктирная кривая) для этой же системы

В обсуждаемой проблеме ведущую роль играют флуктуации концентрации. Динамика флуктуаций концентрации подчиняется принципу Онсагера [12], согласно которому спонтанно возникшие флуктуации концентрации δc рассасываются по законам макрофизики, т.е. в данном случае по законам Фика:

$$\bar{L} = -D \left(\frac{\partial \delta c}{\partial x} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Из этого следует, что вблизи спинодали (в частности, вблизи критической точки) спонтанно возникшие флуктуации концентрации практически не рассасываются из-за $D \rightarrow 0$, т.е. система «замораживается» или, выражаясь современным компьютерным языком, «зависает», совершенно не реагируя на изменения внешних условий. Именно поэтому в своё время В.К. Семенченко [13] говорил о принципиальной недостижимости критической точки системы.

Об эффекте «замораживания» флуктуаций концентраций говорят и следующие экспериментальные факты. При спектрофотометрическом титровании растворов полимеров формируются частицы осаждаемого полимера приблизительно одного и того же среднего размера для разных систем *полимер + растворитель + осадитель*, соответствующего показателю степени $n = 2$ в уравнении $\tau = A \lambda^{-n}$, который следует из теории рассеяния света растворами в области критической опалесценции [3]. В момент прохождения конфигуративной точки области критической опалесценции растворов вследствие эффекта критического замедления возникшие флуктуации концентрации не рассасываются, а фактически переходят в частицы осаждённого полимера. Подобным эффектом критического замедления можно объяснить и «запаздывание» появления частиц новой фазы, ложно фиксируемого в качестве бинодали по методике «устойчивого помутнения» (см. рис. 1).

Ещё одной причиной нетипичного поведения образцов ПС по рис. 1 может служить их весьма вероятная полимолекулярность. Согласно теории Флори-Хаггинса [8, 14], образцы полимера, получаемые при последовательном осаждении или растворении, содержат все фракции исходного полимера, но в разной пропорции, в результате чего такие образцы на самом деле могут быть даже более полимолекулярны, чем исходный полимер. В этом случае диаграмма состояния в построении T vs c состоит из характеристических кривых квазибинарного сечения полиарной системы П+НЖ: спинодали и границы области фазового разделения (ГОФР), контуры которой в сильной степени зависят

от функции ММР полимера. Разумеется, все осложнения, о которых говорилось выше, и в этом случае остаются и даже приумножаются.

Таким образом, фиксируя один и тот же, заданный уровень мутности (а как иначе?) при перемещении конфигуративной точки по температурной оси при $c = \text{const}$ из области раствора в область фазового разделения в некотором диапазоне концентраций полимера зафиксировать пересечение бинодали (или ГОФР) в принципе невозможно в силу разной (и неизвестной) степени удалённости раствора данной концентрации от критической концентрации системы и эффекта критического замедления.

В отличие от бинодалей и ГОФР спинодали системы П+НЖ определяются с меньшими трудностями [15]. Температурная зависимость обратной интенсивности рассеянного света или обратной мутности при данной концентрации в большом диапазоне температур ведёт себя почти как прямая (рис. 5), что и обеспечивает более или менее надёжное определение температуры спинодали по экстраполяции $\tau^{-1} \rightarrow 0$ (разумеется, в пределах индукционного периода, если траектория конфигуративной точки проходит в метастабильной области).

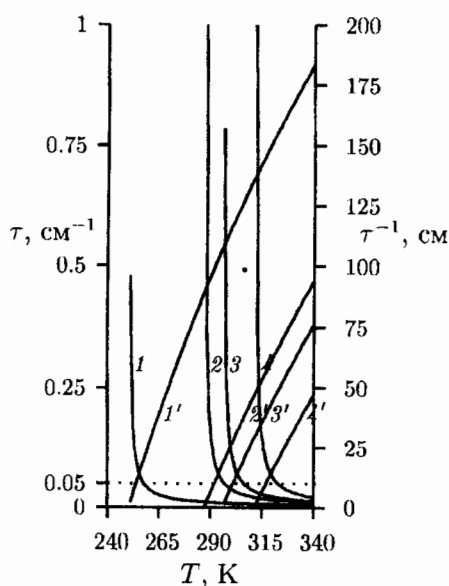


Рис. 5. Температурная зависимость мутности τ (1–4) и обратной величины мутности τ^{-1} (1'–4') для растворов образцов ПС 1–4

Кстати говоря, таким образом построенная спинодаль даёт хороший ориентир для оценки расположения бинодали или ГОФР с учетом того, что эти кривые располагаются выше спинодали и имеют с ней общую (критическую) точку.

Для построения кривой ликвидуса при фазовом разделении типа *жидкость – кристалл* политермическим методом «устойчивого помутнения» ситуация несколько упрощается из-за отсутствия предкритических явлений в переходе *жидкость – кристалл* (при условии удалённости области фазового разделения типа *жидкость – жидкость*), однако сложности метастабильного состояния остаются и имеют свои специфические особенности, поскольку в системе должны произойти не просто достаточно большие флуктуации концентрации, а возникновение за-критического зародыша со структурой, характерной для морфологической формы данного кристалла, в результате чего индукционный период формирования частиц новой фазы может оказаться довольно продолжительным.

Учитывая сложности определения бинодали и ГОФР из области однофазного состояния системы, более целесообразным оказывается определение этих кривых из метастабильной области методом спектра мутности [3]. В этом варианте конфигуративная точка резко переводится в метастабильную область, в которой происходит формирование частиц новой фазы. Методом спектра мутности в принципе определяют средний размер частиц новой фазы, их числовую и массово-объёмную концентрацию, т.е. степень фазового превращения. Измеряется скорость фазового превращения при ряде температур $V = V(T)$ при $c = \text{const}$. Экстраполяцией $V(T) \rightarrow 0$ определяют температуру ГОФР при данной концентрации. Совокупность таким образом определённых температур в некотором диапазоне концентраций полимера приводит к ГОФР, по виду которой можно делать принципиально важные заключения. При фазовом разделении типа *жидкость–кристалл* зависимость $V(T)$ имеет экстремальный характер. Тогда по экстраполяции $V(T) \rightarrow 0$ правой ветви определяется температура ликвидуса T_L при данной кон-



центрации полимера, а по $V(T) \rightarrow 0$ левой ветви – температура стеклования T_g . Концентрационная зависимость $V(c)$ при $T = \text{const}$, как правило, также имеет экстремальный характер $V(c)$. В этом случае экстраполяция $V(T) \rightarrow 0$ левой ветви $V(c)$ приводит к концентрации ликвидуса c_l при данной T , а правой ветви – к концентрации стеклования c_g . Характер изменения среднего размера частиц в процессе их формирования также имеет критериальное значение для типа фазового разделения *жидкость–жидкость* или *жидкость–кристалл* и даёт важные сведения о механизме фазового разделения [3, 4].

В более простом варианте можно определять скорость возрастания мутности. Преимущество такого подхода заключается в том, что в этом случае автоматически разделяются две составляющие мутности, обязанные флуктуациям концентрации и частицам новой фазы. Мутность, обусловленная флуктуациями концентрации, независимо от её величины, устанавливается практически мгновенно и со временем не изменяется.

Библиографический список

1. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев, 1987.
2. Вишнев С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск, 1991.
3. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов, 1995 (*Klenin V.I. Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers. Amsterdam, 1999*).
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М., 1998.
5. Вишнев С.А., Русинова Е.В. Фазовое равновесие растворов полистирола в механическом поле // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т.36, №1. С.98.
6. Вишнев С. А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург, 2001.
7. Вишнев С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. Фазовые переходы в растворах полимеров, индуцированные механическим полем // *Успехи химии.* 1998. Т.67, №3. С.261.
8. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. N.Y., 1953.
9. Tompa H. Polymer solutions. N.Y.; L., 1956.
10. Shmakov S.L. Phase equilibrium in solutions of star-shaped macromolecules: an improved Okada-Numasawa model // *Polymer.* 2002. Vol.43. P.1491–1495.
11. Debye P., Bueche A.M. Light scattering by concentrated polymer solutions // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol.18, №11. P.1423.
12. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // *Phys. Rev.* 1931. Vol.37, №4. P.405.
13. Семенченко В.К. О связи между термодинамической устойчивостью системы и кинетикой идущих в ней процессов // *Журн. физ. химии.* 1960. Т.34, №6. С.1384.
14. Flory P.J. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions // *J. Chem. Phys.* 1944. Vol.12, №11. P.425.
15. Scholte Th.G. Thermodynamic parameters of polymer-solvent systems from light-scattering measurements below the theta temperature // *J. Polymer Sci. A-2.* 1971. Vol.9. P.1553.

УДК 54(072.32)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО КОМПЛЕКТА И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ В ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТЕХНИКУМЕ

Г.И. Штремплер, Э.В. Кузейкина*

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра химии и методики обучения
E-mail: heinstrem@yandex.ru

* Саратовский техникум железнодорожного транспорта –
филиал государственного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет путей сообщения»
E-mail: stzht_inzh@saratov.pvrr.ru

Статья посвящена исследованиям, направленным на повышение эффективности курса химии как общеобразовательной дисциплины для первокурсников ФГОУ СПО «Саратовский техникум железнодорожного транспорта» (СТЖТ). Предложены схемы отбора содержания и построения курса химии; составлен ориги-

нальный, адаптированный к требованиям подготовки специалистов железнодорожного транспорта учебно-методический комплект, включающий программу, учебник и практикум; разработана специальная методика обучения химии студентов техникума железнодорожного транспорта.

