

УДК 541.64

© Чаусов Д.Н., Иконникова В.В., Ноа О.В., Дадиванян А.К.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ С БЛИЖНИМ ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ

Аннотация. Установлено влияние ближнего ориентационного порядка на фазовые диаграммы растворов полимеров и лиотропных жидких кристаллов. Показано существование бинарных систем с более чем одной верхней и нижней критическими температурами растворения. Выведены уравнения бинодалей и спинодалей для лиотропных жидких кристаллов и систем полимер – растворитель с учетом ближнего ориентационного порядка.

Ключевые слова: ближний ориентационный порядок, бинарные смеси, бинодали, спинодали.

© D. Chausov, V. Ikonnikova, O. Noah, A. Dadivanyan

PHASE DIAGRAMS IN SYSTEMS WITH SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER

Abstract. Influence of the short-range orientational order on phase diagrams of polymer solutions and lyotropic liquid crystals was found. Existence of binary systems with many upper and lower critical temperatures was shown. The binodals and spinodals equations were derived for lyotropic liquid crystals and polymer – solvent systems with account of the short-range orientational order.

Key words: short-range orientational order, binary systems, binodals spinodals.

В растворах полимеров существует ближний ориентационный порядок, который оказывает существенное влияние на оптические, электрические, электрооптические, спектральные и релаксационные свойства макромолекул и молекул растворителя [2-5; 10-13; 15; 17]. Ближний ориентационный порядок влияет и на фазовые переходы раствор – двухфазная система [7-9].

Известно, что в растворах и лиотропных жидких кристаллах наблюдаются фазовые переходы двух типов – с верхней и нижней критическими точками. Условия существования ВКТР и НКТР определяются из равенства нулю химического потенциала $\Delta\mu$. При ВКТР парциальные энтропия и энтальпия смешения положительны, при НКТР – отрицательны.

Вклад изменения ближнего ориентационного порядка в энтропию и свободную энергию смешения был определен в работе [11]:

$$\Delta S_{см} = \Delta S_{см}^{noz} + \Delta S_{см}^{op} = -k \left(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \frac{xn_1n_2}{n_1 + xn_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right). \quad (1)$$

Здесь Z_1 и Z_2 – координационные числа молекул растворителя и сегмента макромолекулы, соответственно, α_1 и α_2 – числа их ориентационных состояний, β_1 и β_2 – числа их ориентационных состояний в растворе, n_1 , φ_1 – число молекул и объемная доля растворителя, n_2 , φ_2 – число сегментов и объемная доля полимера, x – отношение объемов макромолекулярной цепи и молекулы растворителя.

$$\Delta G_{\text{CM}} = \Delta H_{\text{CM}} - T\Delta S_{\text{CM}} . \quad (2)$$

В работе [11] были найдены химические потенциалы и парциальные энтропии смешения компонентов раствора:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} \varphi_2^2 \right] , \\ \Delta\mu_2 &= \Delta\bar{H}_2 - T\Delta\bar{S}_2 = RT \left[\ln(1 - \varphi_1) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)x\varphi_1 + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} x\varphi_1^2 \right] , \end{aligned} \quad (3)$$

где $\chi_H = \frac{\Delta\omega_{12}}{kT}$ – параметр взаимодействия, а $\Delta\omega_{12}$ – разность энергий взаимодействия, приходящаяся на один контакт, при замене контактов полимер–полимер, растворитель–растворитель на контакты полимер–растворитель,

$$\Delta\bar{S}_1 = -k \left(\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi_S \varphi_2^2 \right) ,$$

$$\Delta\bar{S}_2 = -k \left(\ln(1 - \varphi_1) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)x\varphi_1 + \chi_S x\varphi_1^2 \right) ,$$

где χ_S – энтропийный параметр, равный $Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2}$, который характеризует ближний ориентационный порядок.

Для температур Флори и Роулинсона θ , критических температур T_{cr} и критических концентраций растворения было получено:

$$\theta = \frac{\Delta\bar{H}_1}{\Delta\bar{S}_1} = \frac{\chi_H T}{\psi_1^*} ,$$

$$\frac{1}{T_{\text{cr}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\psi_1^*} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \right) , \quad (4)$$

$$\varphi_{2,\text{cr}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\delta}} , \quad (5)$$

Наш подход позволяет построить фазовые диаграммы раствор – двухфазная система. Бинодали соответствуют условию

$$\Delta\mu_1 = 0 , \quad (6)$$

а спинодали –

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = 0 \quad (7)$$

Для построения фазовых диаграмм необходимо знать зависимость величины $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$ от температуры.

Рассмотрим зависимость от температуры энергии взаимодействия полимер-растворитель. Среднее значение энергии взаимодействия определяется соотношением

$$\bar{E} = \frac{\sum_{i,k,l,m,n} E_{i,k,l,m,n} \cdot e^{-\frac{E_{i,k,l,m,n}}{kT}}}{\sum_{i,k,l,m,n} e^{-\frac{E_{i,k,l,m,n}}{kT}}} \quad (8)$$

Зависимости средней энергии взаимодействия между сегментом макромолекулы и молекулой растворителя для различных систем приведены на рис.1. Как видно из рисунка, эти зависимости близки к линейным в широкой области температуры.

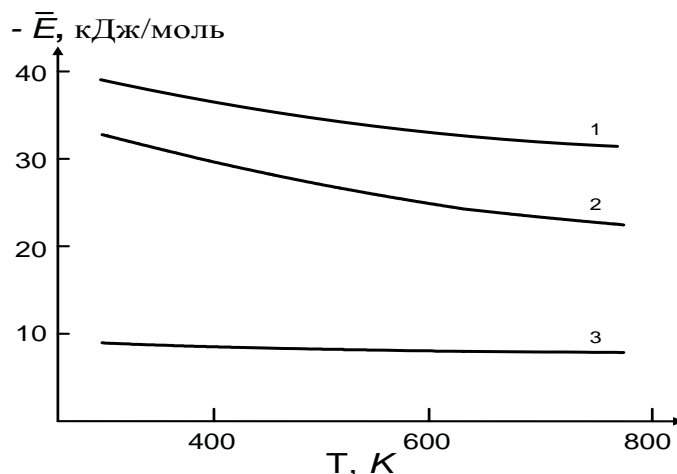


Рис. 1. Зависимость средней энергии взаимодействия молекул растворителя с сегментом полимерной цепи от температуры. Системы ПЭ – декан (1), ПИБ – бензол (2) и ПЭ – бензол (3).

Если предположить, что зависимость ΔE от температуры вблизи критических температур также является линейной, то вблизи температуры Флори ее можно представить в виде

$$\Delta E = \chi_H T = \chi_H^F \theta_F + \gamma_F \chi_H^F (T - \theta_F),$$

тогда

$$\chi_H = \chi_H^F \frac{\theta_F}{T} (1 - \gamma_F) + \gamma_F \chi_H^F, \quad (9)$$

а вблизи температуры Роулинсона

$$\Delta E = \chi_H T = \chi_H^R \theta_R + \gamma_R \chi_H^R (T - \theta_R),$$

и

$$\chi_H = \chi_H^R \frac{\theta_R}{T} (1 - \gamma_R) + \gamma_R \chi_H^R. \quad (10)$$

Зависимости χ_S от температуры вблизи температур Флори и Роулинсона также могут быть представлены в виде:

$$\chi_S = \chi_S^F \frac{\theta_F}{T} (1 - \gamma_F) + \gamma_F \chi_S^F, \quad (11)$$

$$\chi_S = \chi_S^R \frac{\theta_R}{T} (1 - \gamma_R) + \gamma_R \chi_S^R. \quad (12)$$

Подставляя в уравнение (3) значение χ_H и χ_S из выражений (11), (12) и применяя условия (6) и (7), вблизи температуры Флори для бинодали и для спинодали можно получить, соответственно

$$T = - \frac{(\chi_H^F + \chi_S^F) \theta_F (1 - \gamma_F)}{\gamma_F (\chi_H^F + \chi_S^F) + \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2}{\varphi_2^2}}, \quad (13)$$

$$T = - \frac{2(\chi_H^F + \chi_S^F) \theta_F (1 - \gamma_F)}{2\gamma_F (\chi_H^F + \chi_S^F) + \frac{\left(1 - \frac{1}{x}\right) (1 - \varphi_2) - 1}{(1 - \varphi_2) \varphi_2}}. \quad (14)$$

Аналогично для бинодали и спинодали вблизи температуры Роулинсона получается

$$T = - \frac{(\chi_H^R + \chi_S^R) \theta_R (1 - \gamma_R)}{\gamma_R (\chi_H^R + \chi_S^R) + \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2}{\varphi_2^2}}, \quad (15)$$

$$T = - \frac{2(\chi_H^R + \chi_S^R) \theta_R (1 - \gamma_R)}{2\gamma_R (\chi_H^R + \chi_S^R) + \frac{\left(1 - \frac{1}{x}\right) (1 - \varphi_2) - 1}{(1 - \varphi_2) \varphi_2}}. \quad (16)$$

Для построения фазовых диаграмм необходимо знать значения γ и $\chi_H + \chi_S$ при заданном значении θ -температуры. Для определения этих величин, на основании

уравнений (13) и (15) строились поверхности (рис. 2) в системе координат $T, \gamma, \chi_H + \chi_S$, в диапазоне величин γ от -4 до 4 и от -4 до 3. Так как для растворов полимеров фазовые переходы происходят при $\varphi_2 \ll 1$, можно считать, что $\varphi_2 \approx \varphi_{2,cr}$, а величину φ_2 определить из соотношения (5). Проведя сечение $T=const$ при известных значениях θ_F или θ_R , определяли значения γ и $\chi_H + \chi_S$.

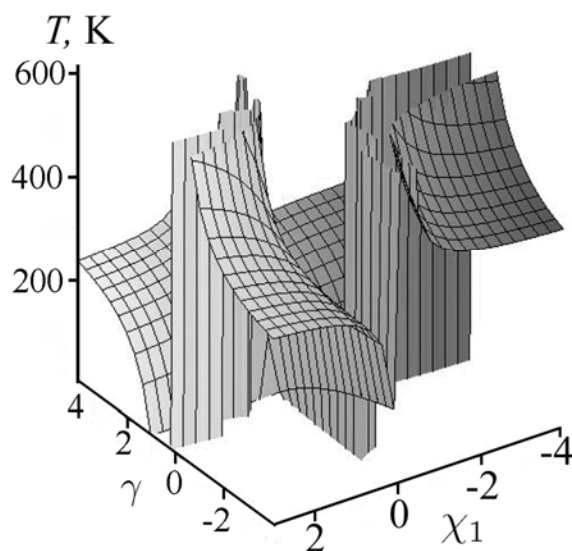


Рис. 2. Поверхность температур при разных значениях γ и $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$.

Рассчитанные нами бинадали и спинодали для системы ПВС – вода приведены на рис. 3. Кривые под номерами 2, 3, 6 являются бинадалями, а кривые под номерами 1, 4, 5 – спинодалями. Там же приведены экспериментальные данные для этой системы из работ [1] и [16], которые соответствуют бинадалям. Из рисунка видно, что при малых концентрациях раствора уравнения (13) – (16) хорошо описывают экспериментальные данные.

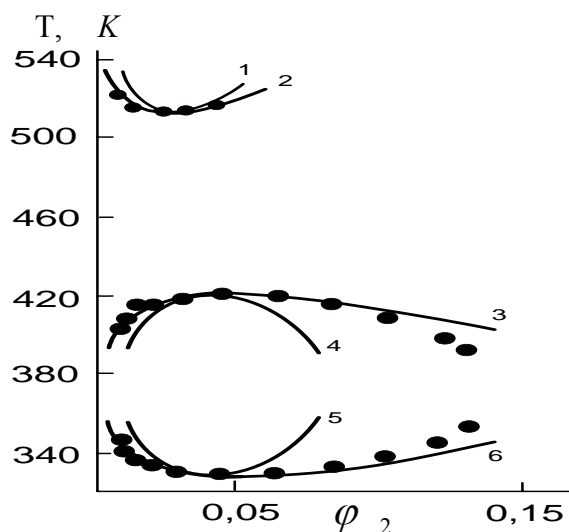


Рис. 3. Фазовые диаграммы раствора ПВС – вода.
 Верхние точки – экспериментальные данные работы,
 нижние – работы, кривые 2, 3, 6 – бинадали, 1, 4, 5 – спинодали.

Две НКТР, наблюдаемые для этой системы, можно объяснить изменением ориентационного порядка в растворителе и растворе. В области температур кривых 1 и 2, близких к критической температуре воды, ориентационный порядок в чистом растворителе отсутствует, в то время как в растворе он существует – парциальная энтропия смешения отрицательна. При понижении температуры степень ориентационной упорядоченности растет как в растворе, так и в растворителе, причем в растворителе растет быстрее. Парциальная энтропия смешения становится положительной – кривые 3, 4 соответствуют ВКТР. С дальнейшим понижением температуры степень ориентационной упорядоченности в растворе растет быстрее, чем в растворителе, что приводит к появлению второй НКТР – кривые 5, 6.

Множественность критических точек можно объяснить и из рассмотрения температурной зависимости энергии взаимодействия между молекулами компонентов 1 и 2 – E_{12} и средней энергии взаимодействия между молекулами компонентов E_{11} и E_{22} .

Действительно, величины $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{H}_2$ определяются соотношениями:

$$\Delta\bar{H}_1 = \chi_H \phi_2^2,$$

$$\Delta\bar{H}_2 = x\chi_H \phi_2^2,$$

где параметр взаимодействия $\chi_H = \frac{\Delta\omega_{12}}{kT}$ пропорционален разности энергий взаимодействия, приходящейся на один контакт, при замене контактов полимер – полимер, растворитель – растворитель на контакты полимер – растворитель,

$$\Delta\omega_{12} = E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2}.$$

Величина $\Delta\omega_{12}$ может менять знак при изменении температуры, если зависимости E_{12} и $\frac{E_{11} + E_{22}}{2}$ от температуры различны – рис.4.

В области А $\Delta\omega_{12} = E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2} < 0$, что соответствует НКТР. В области В

$\Delta\omega_{12} = E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2} > 0$, что соответствует ВКТР. В области С эта величина снова меньше нуля, и наблюдается вторая НКТР.

Для растворов полимеров и лиотропных жидких кристаллов энтропия смешения вы-

ражается следующим образом [14]:

$$\Delta S_{Ni} = -k \left[\frac{n_1}{x} \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + n_2 x} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right]. \quad (17)$$

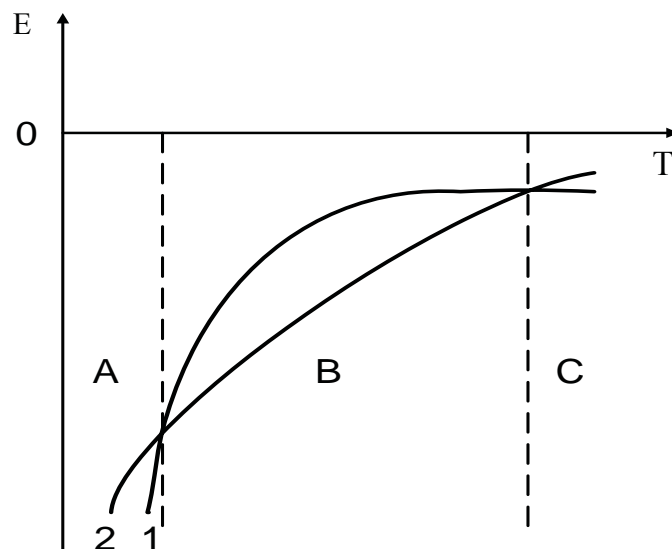


Рис. 4. Области существования ВКТР и НКТР. Кривая 1 – энергия взаимодействия между компонентами 1 и 2 – E_{12} , кривая 2 – средняя энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов $\frac{E_{11} + E_{22}}{2}$.

Химические потенциалы компонентов в этом случае определяются как

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 &= \overline{\Delta H_1} - T \overline{\Delta S_1} = \left[\Delta E_{12} + RT \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right] \varphi_2^2 + RT \frac{1}{x} \cdot \ln \varphi_1 \\ \Delta \mu_2 &= \overline{\Delta H_2} - T \overline{\Delta S_2} = \left[\Delta E_{12} + RT \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right] x \varphi_2^2 + RT \ln \varphi_2. \end{aligned} \quad (18)$$

Критическая температура смешения может быть определена из условий:

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_1} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial^2 \varphi_1^2} = 0.$$

Решение которых с использованием уравнений (18) дает

$$\varphi_{1cr} = \varphi_{2cr} = \frac{1}{2},$$

и

$$T_{cr} = - \frac{\Delta E_{12} / R}{\frac{2}{x} - \left(Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} \right)}$$

Представляя ΔE_{12} , как и в случае растворов полимеров, в виде линейной функции температуры:

$$\Delta E_{12} = \chi_H T_{cr} + \kappa \chi_H (T - T_{cr}) \quad (19)$$

и подставляя соотношения (18) и (19) в уравнения (6) и (7), получим для бинадали и спинодали, соответственно:

$$[\chi_H T_{cr} + \kappa \chi_H (T - T_{cr}) + RT \chi_S] \cdot \varphi_2^2 + \frac{1}{x} RT \ln(1 - \varphi_2) = 0 ,$$

$$[\chi_H T_{cr} + \kappa \chi_H (T - T_{cr}) + RT \chi_S] \cdot 2\varphi_2 - \frac{1}{x} RT \frac{1}{1 - \varphi_2} = 0 .$$

Таким образом, учет ближнего ориентационного порядка позволяет более полно описать фазовые переходы в растворах полимеров и лиотропных жидких кристаллах и в ряде случаев объяснить экспериментальные данные, которые до сих пор не имели теоретического подтверждения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреева В.М., Тагер А.А., Аникеева А.А., Кузьмина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8.
2. Буриштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1.
3. Дадиванян А.К., Авоян Р.С., Айрапетян Г.А., Мушегян А.В., Григорян Г.Г. // Изв. АН Арм. ССР. Физика. 1977. Т.12.
4. Дадиванян А.К., Грищенко А.Е., Цветков Н.В., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т.50. № 10.
5. Дадиванян А.К., Джавршян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9.
6. Дадиванян Н.А., Игнатов Ю.А., Новикович В.М, Дадиванян А.К. // Вестник Московского государственного областного университета. Физика. 2007. № 1. М.: Издательство МГОУ, 2007.
7. Дадиванян А.К., Ноа О.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2.
8. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Чаусов Д.Н., Игнатов Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 2.
9. Дадиванян А.К., Чаусов Д.Н., Иконникова В.В., Рябова Ю.М. // «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» Материалы VII международной научной конференции. Россия, Иваново. 22 – 25 сентября 2009 г.
10. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжнев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5.
11. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.

12. *Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н.* // Докл. РАН. . 1998. Т. 361. № 4.
13. *Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кеишов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соедин. А. 2002. Т.44. № 2.
14. *Чаусов Д.Н., Дадиванян А.К.* // Вестник Московского государственного областного университета Серия «Физика – математика». 2008. № 1. М.: Издательство МГОУ. 2008.
15. *Dadivanian A.K.* // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. № 2.
16. *Koningsveld R., Kleintjens L.A.*, // J. Polymer Sci. C. 1977. № 61.
17. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V.* Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.