

УДК 529.171:018+541.64:539.2+541.64:536.7

СДВИГ ПЕРЕХОДА “КЛУБОК–ГЛОБУЛА” В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2023 г. А. В. Максимов¹ *, О. Г. Максимова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Череповецкий государственный университет”, Череповец, Россия

*E-mail: a_v_maximov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В рамках модели гауссовых субцепей “бусинки на нити” найдены приведенные параметры уравнения состояния для пористых полипропиленовых пленок в различных растворителях. Показано, что для соответствия экспериментальным данным переход “клубок–глобула” должна смещаться в сторону более высоких значений параметра взаимодействия Флори–Хаггинса.

DOI: 10.31857/S0367676523702186, EDN: XLLXOY

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое изучение растворов пористых полимеров на микроскопическом уровне является чрезвычайно сложной задачей, поскольку в общем случае неизвестна зависимость реального потенциала взаимодействия звеньев полимерных цепей с молекулами растворителя на поверхности пор от степени пористости полимеров. Поэтому общей аналитической теории таких сложных полимерных систем до сих пор также не существует, и для них часто используют приближенные методы расчета. Так, в связи с тем, что для полимеров есть большой параметр – длина их макромолекул, для многих полимерных задач довольно успешно применялся метод скейлинга [1, 2], который позволяет получить асимптотически правильные результаты без усложненных вычислений. Однако для изучения растворов пористых полимеров он оказывается малоуспешным, поскольку для определения значений показателей в скейлинговых зависимостях для эффективных упругих и других свойств, например, в соотношениях Брюггемена [3], необходимо сравнение с экспериментальными данными [4], полученными для этих систем.

При теоретическом изучении растворов обычных полимеров часто используют решеточную теорию Флори–Хаггинса [5, 6] и более поздние ее варианты [7–13]. Для оценки взаимодействия и термодинамического сродства полимера и растворителя в этой теории применяют параметр Флори–Хаггинса χ , в зависимости от значения которого происходит набухание или сжатие полимерной цепи в растворе. Этот параметр обычно

определяют экспериментально для каждой пары растворитель – полимер.

Усовершенствование теории Флори [7–9], Пригожина–Паттерсона [14, 15] и других теорий [9–13] привело к отказу от решеточной модели, а вместо параметра Флори–Хаггинса в теории Флори–Кригбаума [8] был введен другой параметр взаимодействия между полимером и растворителем, который зависит от их концентрации и содержит энтальпийную, и энтропийную составляющие.

Для длинных полимерных цепей концентрация мономерных звеньев является очень малой. Поэтому для вычисления различных величин растворов (свободной энергии, осмотического давления и др.) и вывода уравнения состояния для обычных полимеров используют вириальное приближение как разложение этих величин в ряд по концентрации полимера и применяют уже диаграммные методы [16], для которых надо уметь определять вклады, обусловленные двойными, тройными и др. взаимодействиями звеньев макромолекул вириальные и др. коэффициенты, для определения которых также существуют специальные экспериментальные методы.

Подход Флори–Хаггинса до сих пор используется, как при построении аналитических теорий, так и в компьютерными методами моделирования, расчета и анализа свойств сложных растворов обычных и пористых полимеров. Преимущество анализа этим методом заключается в том, что при нахождении корреляции между различными свойствами растворов полимеров и параметром Флори–Хаггинса он более надежен, чем, напри-

мер, анализ на основе параметра растворимости полимера в теории Гильдебранда–Скетчарда [17].

Одна из основных последних тенденций в физике растворов состоит в применении к ним принципа соответственных состояний Пригожина [14], как стремление выражать закономерности, найденные для этих систем, например, уравнение состояния, в приведенных или инвариантных величинах. В теории растворов лежит новое представление о различии свободных объемов молекул полимера и растворителя при их смещении. В работе [15] показана возможность применения принципа Пригожина даже к растворам рыхло упакованных стеклообразных полимеров в их гидрированных мономерах.

Однако, несмотря на постоянное совершенствование теории Флори–Хаггинса [9–13], имеется много экспериментальных данных, как для обычных, так и для и пористых полимеров, которые невозможно объяснить с позиций этой теории. Так, измерения толщины полипропиленовых (ПП) пленок-сепараторов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) в различных растворителях, показали [17], что значения коэффициента набухания пленок не удовлетворяют уравнению состояния для растворов обычных (непористых) полимеров.

Чтобы объяснить эти и другие экспериментальные результаты, в данной работе будет разработана модель, предсказывающая степень набухания ПП сепараторов в ЛИА. В данной модели для описания звеньев цепей этих сепараторов с молекулами различных растворителей будет также использован эффективный параметр парного взаимодействия Флори–Хаггинса, значения которого были рассчитаны в работе [17] с помощью универсального метода UNIFAC (Functional-group Activity Coefficients), основанного на учете вклада отдельных химических групп в значения параметра растворимости полимера Гильдебранда. Для определения коэффициента набухания ПП пленок будет использовано уравнение состояния Гроссберга–Хохлова [16], которое в соответствии с принципом Пригожина будет представлено в приведенных переменных. Привлечение экспериментальных данных по измерению толщины пористых ПП пленок в различных растворителях [17] позволит авторам определить параметры этого уравнения.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Простейшей физической моделью набухания непористых полимеров в растворителях является модель гауссовых субцепей “бусинки на нитке” — модель Флори [6], в которой для относительного изменения линейных размеров полимерной цепи вследствие эффектов объемных взаимодействий

молекул полимера и растворителя вводится коэффициент набухания.

В теории Гроссберга–Хохлова [16] в рамках модели Флори для пористых полимеров в растворителях предпочтительнее использовать выражение для свободной энергии цепи, в котором слагаемое, характеризующее энтропию ее сжатия, учитывает топологические ограничения цепи некоторой полостью (например, ячейкой ЛИА), в отличие от теории Флори [6], в которой таких ограничений нет. Уравнение состояния в теории растворов полимеров получается при минимизации свободной энергии по коэффициенту набухания α , $\alpha \equiv R/Z^{0.5}a$, где параметр a — среднее расстояние между соседними звеньями (“бусинками”), Z — число субцепей в цепи со среднеквадратичным расстоянием R между ее концами. Это уравнение в теории Гроссберга–Хохлова имеет вид

$$\alpha^5 - \alpha = C_1(1-2\chi)\sqrt{Z}, \quad (1)$$

и поэтому отличается только вторым слагаемым от уравнения Флори [6].

В уравнении (1) параметр C_1 связан со структурой полимера и молекулярной массой растворителя, Z — число сегментов (субцепей) в гауссовой цепи, χ — параметр Флори–Хаггинса. Физический смысл этого уравнения нагляден: левая часть связана с энергией упругой деформации (расширения и сжатия соответственно), а правая часть представляет собой энергию взаимодействия полимер–растворитель.

Хотя известно, что пленки-сепараторы сильно анизотропные, однако экспериментально коэффициент набухания обычно определяют только в одном измерении [17], например, по изменению толщины сепаратора d по отношению к толщине сухого образца d_0 . Следовательно, можно связать измеренную деформацию, нормальную к плоскости сепаратора $\epsilon_{\perp} = d/d_0$, с коэффициентом набухания α , и просто считать $\epsilon_{\perp} = \alpha$. В табл. 1 приведены результаты измерений толщины d полимерных пленок, погруженных в ряд растворителей (данные взяты из работы [17]), значения ϵ_{\perp} , рассчитанные по этим данным, и параметры Флори–Хаггинса, вычисленные на основе модели UNIFAC-FV для расчета коэффициентов активности функциональных групп с учетом свободного объема [17, 18]).

Если использовать выражение $C_1 = 3\nu/4\pi a^3$ [6] и представить величину 2χ в уравнении (1) как отношение $\tau = \chi/\chi_{\theta}$, где $\chi_{\theta} = 0.5$ — критическое значение параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, то оно примет вид:

$$\alpha^5 - \alpha = 3\nu(1-\tau)\sqrt{Z}/4\pi a^3, \quad (2)$$

Таблица 1. Растворители, изученные в работе [17] и обсуждаемые в данной работе; d – толщина ПП пленок, погруженных в эти растворители, $\alpha_{\perp} = d/d_0$, $d_0 = 24.23$ мкм, а параметры Флори–Хаггинса для пар ПП–растворитель рассчитаны методом UNIFAC-FV при температуре 25°C

Растворитель	χ	d , мкм	ε_{\perp}
Циклопентан	0.083	25.17	1.039
Циклогексан	0.129	25.18	1.039
Декан	0.130	24.67	1.018
Октан	0.169	24.69	1.019
<i>n</i> -Гептан	0.206	24.58	1.015
<i>n</i> -Гексан	0.242	24.37	1.006
<i>n</i> -Пентан	0.292	24.57	1.014
Толуол	0.374	24.82	1.025
Этилацетат	1.202	24.41	1.008
Диэтилкарбонат (ДЭК)	1.483	24.33	1.004
Диметилкарбонат (ДМК)	1.924	24.12	0.996
Ацетон	1.986	24.26	1.001
Ацетоннитрил	3.066	24.24	1.001
Пропиленкарбонат (ПК)	3.700	23.91	0.987
Перфтороктан (ПФО)	3.800	23.890	0.986

где a – среднее расстояние между соседними звеньями (“бусинками”) в модели Флори), v – собственный приведенный объем “бусинки”, описывающий эффекты объемных взаимодействий в полимерных пленках.

Уравнение (1) при $\chi_{\theta} = 0.5$ имеет тривиальное решение $\alpha = 1$, которое соответствует θ -точке (θ -растворителю [5]), где для обычных, непористых полимеров происходит сложный переход “клубок–глобула” [16], имеющий признаки фазовых переходов 1 и 2-го рода. Для полимера при данной температуре могут быть разные растворители: хороший растворитель ($\chi < 0.5$), вызывающий набухание полимерной цепи ($\alpha > 1$), плохой растворитель ($\chi > 0.5$), приводящий к ее сжатию ($\alpha < 1$).

Однако экспериментальные данные [17] (табл. 1) показывают, что значению $\alpha = 1$ соответствует другое, заметно большее значение параметра Флори–Хаггинса χ . Поэтому, если предположить, что уравнение (2) по-прежнему описывает набухание пористых ПП пленок, то значение параметра χ необходимо сдвинуть на константу

$$\chi_0: \tilde{\chi}_{\theta} = 0.5 + \chi_0. \quad (3)$$

Этот сдвиг связан с параметрами микроструктуры полимерных пленок, такими как их пористость и поликристалличность. Тогда уравнение (2) можно переписать как

$$\alpha^5 - \alpha = \tilde{v}(1 - \tau), \quad (4)$$

В уравнении (4) $\tilde{v} = 3v\sqrt{N}/4\pi a^3$ – перенормированный объем бусинки, а отношение $\tau = \chi/\tilde{\chi}_{\theta}$ ха-

рактеризует близость к θ -точке, где реализуются θ – условия, при которых полимерная цепь становится идеальной.

Наша гипотеза предполагает, что для данного полимера и ряда растворителей левая часть уравнения (4) должна быть линейной функцией параметра Флори–Хаггинса χ . Если это так, то только два параметра уравнения (4), \tilde{v} и $\tilde{\chi}_{\theta}$, а также параметр Флори–Хаггинса для пары ПП–растворитель позволяют полностью предсказать набухание полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана левая часть уравнения (4), т.е. функция $\alpha^5 - \alpha$ ($\alpha = \varepsilon_{\perp}$), рассчитанная на основе экспериментальных измерений [17] деформации пленки $\varepsilon_{\perp} = d/d_0$, нормальной к плоскости, как функция параметра Флори–Хаггинса χ . Сплошная линия представляет собой линейную аппроксимацию, которая включает все данные, кроме двух растворителей: циклогексана и циклопентана. Помещение полимерных сепараторов во все растворители, кроме этих двух, не вызывало необратимых изменений упругости полимерных образцов. Эти два растворителя, однако, показали не только максимальное набухание, но частично растворяли даже сам полимер, так что после удаления растворителя и высушивания исходные модули Юнга пленок не восстанавливались [17].

Таким образом, для линейной аппроксимации, показанной на рис. 1, достаточно использовать только два безразмерных параметра уравне-

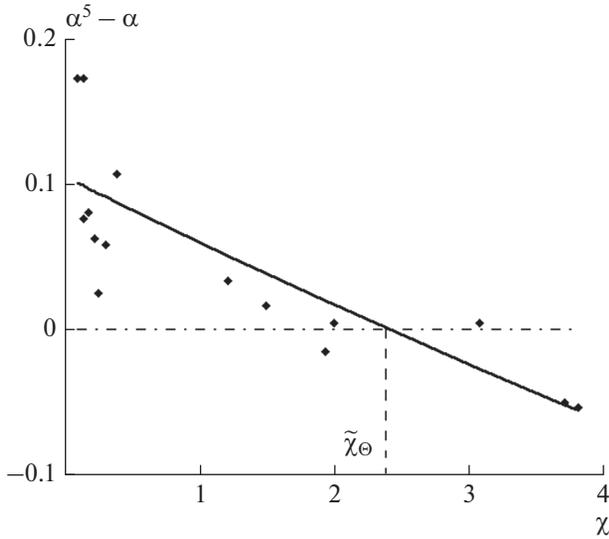


Рис. 1. Зависимость $f(\alpha) = \alpha^5 - \alpha$, рассчитанная по экспериментальным данным набухания [17] (показаны символами \blacklozenge), от параметра Флори–Хаггинса χ для ПП-растворителей. Сплошная линия представляет их линейную аппроксимацию, кроме циклогексана и циклопентана (две точки вверху); горизонтальная штрихпунктирная линия соответствует значению $\alpha = 1$, т.е. сухой пленке; вертикальная штриховая линия соответствует θ -точке ($\tilde{\chi}_\theta = 2.39$).

ния (4). значения которых равны $\tilde{\nu} = 0.098$ и $\tilde{\chi}_\theta = 2.39$. Параметр $\tilde{\nu}$ характеризует перенормированный собственный объем бусинки, значение параметра $\tilde{\chi}_\theta$ показывает сдвиг θ -точки в сторону более высоких значений параметра Флори–Хаггинса, чем для непористых полимеров ($\chi_\theta = 0.5$).

Эта линейная зависимость означает, что можно предсказать набухание одного и того же сепаратора в любом новом растворителе. Для этого можно вычислить параметр χ на основе модели UNIFAC-FV [18], а далее, используя приведенные выше параметры $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$, вычислить значение α из уравнения (4).

Отметим, что линейная аппроксимация уравнения состояния Флори для тех же самых экспериментальных данных для ПП пленок [17] дает [19] соответственно значения: $\tilde{\nu} = 0.016$ и $\tilde{\chi}_\theta = 2.25$. Разница перенормированных собственных объемов бусинки в теориях Гросберга–Хохлова и Флори (практически в 6 раз) показывает, что в теории Гросберга–Хохлова полимерная цепь набухает больше.

ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках теории Гросберга–Хохлова можно предложить альтернативную формулировку уравнения состояния (1) для коэффициента набуха-

ния α , если правую часть этого уравнения представить в терминах температуры в рамках теории Флори–Кригбаума [8]:

$$\alpha^5 - \alpha = C\psi\sqrt{Z}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right), \quad (5)$$

где ψ – энтропия взаимодействия, θ – тета-температура. Альтернативный, термотропный вариант уравнения состояния (5) имеет другой смысл: если для компонент раствора: полимера и растворителя изменяется температура, то эта пара компонент может вести себя по-разному: один и тот же растворитель может быть хорошим или плохим, в зависимости от температуры. Сдвиг θ -точки в уравнении (3) в альтернативной версии модели может привести к особому температурному поведению пористых полимеров, в частности, к сдвигу θ -температуры, который стоит особо изучить, например, для решения актуальной проблемы функционирования ЛИА в условиях низких арктических температур. Однако для этого потребуются другие экспериментальные данные о поведении тех же полимеров в растворителях при различных температурах.

Недавние исследования показали аналогичную микроструктуру и такое же поведение при набухании полиолефиновых пористых сепараторов [20, 21] и сепараторов на основе целлюлозы [22], поэтому можно ожидать, что данная модель будет применима и для этих материалов. Однако для этих полимерных сепараторов она потребует перепараметризации, т.е. других значений параметров $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$. Чтобы предсказать набухание любого полимера в других растворителях, необходимы (и достаточны) экспериментальные измерения коэффициента набухания в двух разных растворителях. Чтобы свести к минимуму ошибку в прогнозах, эти две пары растворитель-полимер должны иметь сильно различающиеся значения параметра Флори–Хаггинса. Вероятно, для этого надо выбрать растворители с различными химическими группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной гипотезы предполагается, что для данного полимера и ряда растворителей левая часть уравнения (2) должна быть линейной функцией параметра Флори–Хаггинса χ . Если это так, то всего два параметра $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$ вместе с параметрами Флори–Хаггинса для пары ПП-растворитель полностью предсказывают набухание этого полимера.

Предложенный метод определения θ -точки справедлив для любых пористых полимерных пленок-сепараторов и позволяет подобрать для них соответствующий растворитель для повышения их механической стабильности, что важно для длительной эксплуатации ЛИА. Для расчета этих параметров необходимы эксперименталь-

ные измерения коэффициента набухания в двух разных растворителях. Тогда набухание можно предсказать для любого растворителя на основе параметра Флори–Хаггинса, который можно рассчитать с помощью модели UNIFAC-FV [18].

Основные полученные выводы относятся к чистым растворителям, так же как результаты экспериментальных исследований [17], на основе которых была разработана эта модель. Однако в ЛИА часто используется смесь различных карбонатов, в частности этиленкарбонат (ЭК) [23]. Расчеты для ЭК при 25°C с помощью модели UNIFAC-FV дали для него значение параметра Флори–Хаггинса $\chi = 2.063$ [19], близкое к значению $\tilde{\chi}_\theta$ для θ -растворителя, что и объясняет широкое использование этого компонента в качестве растворителя, не вызывающего сильное набухания сепаратора в ЛИА.

Эта модель может быть использована для быстрой оценки совместимости различных пар полимер–растворитель не только в ЛИА, но и для применения в других устройствах, где применяют метаматериалы и возможны деформации полимерных компонент, например, полимерных покрытий на твердых подложках [24]. Однако для изучения таких систем необходимы более совершенная модель и дополнительные экспериментальные измерения.

Предлагаемая модель параметризована на основе данных из работы [17], и демонстрирует хорошую предсказательную способность, потому что требует измерений набухания всего для двух растворителей с известной молекулярной структурой. Эта простота обеспечивает применение данной модели.

Авторы выражают благодарность коллегам из Нью-Джерси Технологического института: Геннадию Гору за экспериментальные измерения толщины и степени набухания ПП пленок в различных растворителях и Маркосу Молине за уточняющие расчеты параметров Флори–Хаггинса для UNIFAC-модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
2. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. 440 с.
3. *Tjaden B., Cooper S.J., Brett D.J. et al.* // *Curr. Opin. Chem. Engin.* 2016. V. 12. No. 5. P. 44.
4. *Zhuo M., Grazioli D., Simone A.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 393. No. 10. Art. No. 139045.
5. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
6. *Huggins M.L.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. No. 5. P. 440.
7. *Flory P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. No. 6. P. 660.
8. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 9. P. 3507.
9. *Flory P.J., Krigbaum W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. No. 8. P. 1086.
10. *Budkov Yu.A., Kiselev M.G.* // *J. Phys. Cond. Matter.* 2017. V. 32. Art. No. 055101.
11. *Sadeghi A., Nazem H., Reza kazemi M., Shirazian S.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 263. No. 8. P. 282.
12. *Aryanti P.T.P., Ariono D., Hakim A.N., Werten I.G.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1090. Art. No. 012074.
13. *Xing, Z., Haibao L., Mokarram H.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 2021. V. 138. No. 17. Art. No. 50304.
14. *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical chemistry of surfaces. N.Y.: Wiley-Interscience, 1997. 808 p.
15. *Prigogine I., Bellemans A., Naar-Colin C.* // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. No. 4. P. 751.
16. *Patterson D., Tager A.A.* // *Высокомолек. соед.* 1967. T. 8. № 12. С. 1814.
17. *Gor G., Cannarella J., Leng C.Z. et al.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 294. P. 167.
18. *Oishi T., Prausnitz J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1978. V. 17. No. 13. P. 333.
19. *Maksimov A.V., Molina M., Maksimova O.G., Gor G.Y.* // *ACS Appl. Polymer Mater.* 2023.
20. *Ding L., Zhang C., Wu T. et al.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 451. Art. No. 227819.
21. *Ding L., Li D., Du F. et al.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 543. Art. No. 231838.
22. *Xie W., Liu W., Dang Y. et al.* // *J. Power Sources.* 2019. V. 417. P. 150.
23. *Aurbach D., Zaban A., Schechter A. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. No. 9. P. 2882.
24. *Gerashimov R.A., Eremeyev V.A., Petrova T.O. et al.* Wave dynamics and mechanics of composites for microstructured materials and metamaterials. V. 59. Berlin: Springer, 2017. P. 35.

Shift of the “coil–globule” transition in porous polymer films

A. V. Maksimov^{a, *}, O. G. Maksimova^a^aCherepovets State University, Cherepovets, 162600 Russia

*e-mail: a_v_maximov@mail.ru

Using the model of Gaussian subchains “beads on a thread”, the reduced parameters of the state equation for porous polypropylene films in various solvents are found. It is shown that to satisfy to experimental data, the coil-globule transition is shifted towards higher values of the Flory–Huggins interaction parameter.