

УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОДАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА  
ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА  
В ДЕКАЛИНЕ

Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С.,  
Голенкова Л. Ф.

Методом релеевского рассеяния света в области углов от 20 до 2° изучено фазовое разделение метастабильных и нестабильных растворов ПС ( $M_w=3,33 \cdot 10^6$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,06$ ) в декалине трех концентраций: критической  $c_{kp}=1,96$  и  $c=1,18$  и  $3,6$  г/дл. Найдено, что на графиках угловой зависимости интенсивности светорассеяния  $I$  нестабильных растворов  $c_{kp}$  наблюдается интерференционный максимум в области углов 1,5–3,5°. Для нестабильных систем других концентраций и метастабильных интерференционный максимум отсутствует. Показано, что в первые 3–5 мин. фазовое разделение нестабильных растворов  $c_{kp}$  и  $c=3,6$  г/дл описывается теорией Кана. На основе этой теории рассчитаны коэффициенты диффузии, которые отрицательны, и размеры спинодальных длин волн. По мере приближения температуры системы к спинодальной размер структур растет, и диффузия замедляется.

Известно, что кристаллическое разделение фаз происходит только по механизму нуклеации и роста зародышей [1], в то время как для фазового расслоения систем жидкость – газ и жидкость – жидкость термодинамика предсказывает возможность двух механизмов: нуклеационного и спинодального.

Спинодаль – понятие термодинамическое. Это кривая, лежащая внутри бинодали, имеющая с ней общую критическую точку. Она отделяет область метастабильных состояний от неустойчивых. Эта граница абсолютной неустойчивости системы, положение которой может быть определено, например, по методу Чу [2, 3], примененному к растворам полимеров Схолте [4]. Область устойчивых бинарных систем характеризуется неравенством  $(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT} > 0$ , область неустойчивых систем – неравенством  $(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT} < 0$ , где  $P$  и  $T$  – постоянные давление и температура.

Уравнение спинодали

$$(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT} = 0, \quad (1)$$

где  $g$  – средняя свободная энергия системы и  $x_2$  – мольная концентрация одного из компонентов.

Величина производной  $(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT}$  связана известным соотношением с коэффициентом диффузии

$$D = M (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT}, \quad (2)$$

где  $M$  – диффузионный поток.

Из сказанного выше относительно знака  $(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{PT}$  следует, что в устойчивой и метастабильной областях  $D > 0$ , а при переходе системы через спинодаль знак  $D$  изменяется, и в неустойчивой области должен наблюдаться отрицательный коэффициент диффузии, что приводит к другому механизму распада, предложенному Каном [5]. Схематически этот механизм рассмотрен на рис. 1.

В нестабильной области с концентрацией одного из компонентов  $x_0$  возникновение новых фаз может протекать за счет любых флуктуаций, не обязательно достигающих, как при нуклеации, критического размера. Образование на стадии I даже малой флуктуации приводит к уменьшению свободной энергии системы. На последующей стадии II эти флуктуации растут за счет потока компонентов против градиента концентрации, как показано стрелками ( $D < 0$ ). Всю совокупность флуктуаций концентрации Кан рассматривает как набор синусоидальных волн с фиксированной длиной  $\Lambda_m$ , которая и является размером образующихся при

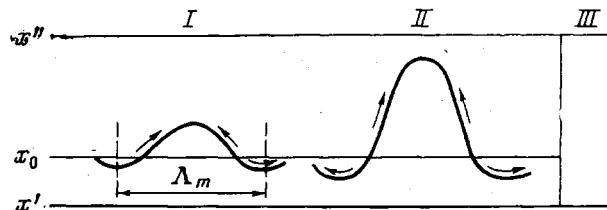


Рис. 1. Схема спинодального распада системы на фазы по Кану [5]

спинодальном расслаивании структур. На конечной стадии III размер и состав этих структур те же, что и при механизме нуклеации, а именно, существуют в равновесии две фазы с концентрацией данного компонента  $x'$  и  $x''$ .

Однако при быстром охлаждении системы можно сохранить неравновесную гетерогенную структуру с непрерывной (матричной) фазой. При этом получаются структуры, отличающиеся от структур, возникающих при зародышевом механизме, что было показано на примере неорганических стекол [6–8], сплавов металлов [9–11] и смесей низкомолекулярных жидкостей [12, 13]. Для полимерных систем исследование спинодального механизма ограничивается работами Эрцена [14, 15], Смольдерса [16] и Принса [17, 18].

Задача данной работы состояла в изучении спинодального расслаивания раствора ПС в декалине, для которого ранее было определено положение спинодали [19]. При этом мы руководствовались теорией Кана, согласно которой признаками спинодального расслаивания являются: 1) прямолинейность зависимости логарифма интенсивности рассеянного света  $\lg I$  от времени  $t$ ; 2) прямолинейность зависимости  $R(\beta)/\beta^2$  от  $\beta^2$ , где  $R(\beta)$  так называемый фактор уширения,  $\beta$  – волновое число; 3) наличие интерференционного максимума на кривых зависимости  $I$  от угла в области малых углов рассеяния света.

Экспериментальная часть работы включала изучение угловой и временной зависимости светорассеяния растворов ПС в декалине.

Был взят ПС с  $M_w = 3,33 \cdot 10^6$  и узким ММР ( $M_w/M_n = 1,06$ ). Растворителем служил декалин, содержащий 50% транс-изомера. Методики очистки растворителя и растворов были описаны ранее [19]. Светорассеяние измеряли на специально сконструированном фотоэлектрическом нефелометре. Источником света служил гелий-неоновый лазер ЛГ-75, дающий вертикально-поляризованный свет с длиной волны 6328 Å. Излучаемый свет модулировали механическим прерывателем. Уровень интенсивности падающего пучка фиксировали микроамперметром М-2000, на который подавали сигнал от фотодиода ФД-7К, помещенного в контрольный пучок.

Рассеянный от кюветы свет регистрировали фотоумножителем ФЭУ-28, ток которого усиливался селективным усилителем У2-4, настроенным на частоту модуляции. Чувствительность прибора составляла  $10^{-6}$  в/деление. Зависимость фототока умножителя от интенсивности рассеянного света была линейной.

Использование мощного пучка излучения позволило уменьшить его размеры, а это вместе с точной юстировкой прибора дало возможность проводить измерения в диапазоне углов от 20 до 1°. За нулевой отсчет угла принимали направление прошедшего света.

Выбор кюветы был обусловлен необходимостью исследования светорассеяния опалесцирующих растворов и возможностью быстрого охлаждения раствора. Такого рода измерения чаще всего проводят в плоских кюветах небольшой толщины [15, 17]. Мы применяли плоскую стеклянную кювету толщиной 3 мм. Ее склеивали из металлического кольца диаметром 30 мм со строго параллельными поверхностями и двух стеклянных пластинок толщиной 0,17 мм. Положение кюветы фиксировали в рубашке, имеющей специальную подставку.

Измерения проводили при  $10-20^\circ$ . Контроль за температурой осуществляли с помощью терморезистора СТЗ-18, вклеенного непосредственно в измерительную кювету и прокалиброванного по термометру. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0,05^\circ$ . Охлаждение раствора до заданной температуры достигалось за 2,5 мин.

В большинстве опытов значение абсолютного значения интенсивности не требовалось, поэтому ее выражали пропорциональной величиной — в делениях шкалы макровольтметра и обозначали  $I$ , усл. ед.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния ПС — декалин [19]. Спинодаль и бинодаль имеют общую критическую точку при  $c_{kp}=1,96 \text{ г/дл}$  и  $T=14,2^\circ$ .

**Временная зависимость светорассеяния I.** Измерения проводили в интервале углов  $1-20^\circ$  для растворов с критической концентрацией  $c_{kp}=1,96 \text{ г/дл}$ , меньшей и большей концентрации  $c$  ( $1,18$  и  $3,60 \text{ г/дл}$ ) при температурах, отвечающих метастабильной и нестабильной областям. На рис. 3 представлены типичные данные для угла рассеяния  $12^\circ$ . Для остальных углов наблюдалась аналогичная картина, а именно: интенсивность рассеянного света через 3–5 мин. от начала термостатирования возрастает в сотни раз, что обусловлено значительным ростом флуктуаций концентраций, переходящих в области расщепления из гомогенных в гетерогенные. Для неста-

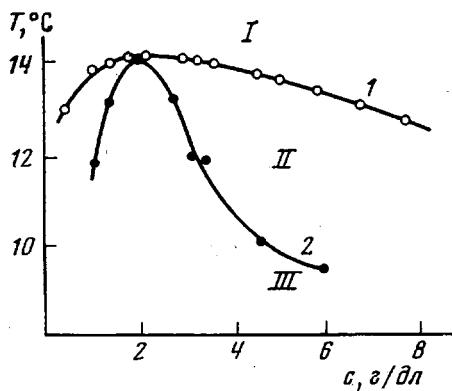


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояния системы ПС ( $M_w=3,3 \cdot 10^6$ ) — декалин; 1 — бинодаль, 2 — спинодаль; I — устойчивые, II — метастабильные, III — нестабильные системы

Рис. 3. Временная зависимость  $I$  под углом  $12^\circ$  системы ПС — декалин:  
а —  $c=c_{kp}$  при  $T=13,9^\circ$ ; б —  $c=1,18 \text{ г/дл}$  при  $T=10,3$  (1) и  $11,4^\circ$  (2); в —  $c=3,6 \text{ г/дл}$  при  $13,3$  (1) и  $11,4^\circ$  (2)

бильных растворов критического состава и  $c=1,18 \text{ г/дл}$ , а также для метастабильного раствора с  $c=3,6 \text{ г/дл}$  на кривых зависимости  $I=f(\tau)$  наблюдается насыщение (кривые 1 рис. 3), что свидетельствует о достижении структурного равновесия в системе. Уменьшение  $I$  (кривые 2) обусловлено либо образованием двух слоев, т. е. макрорасслаиванием, либо много-

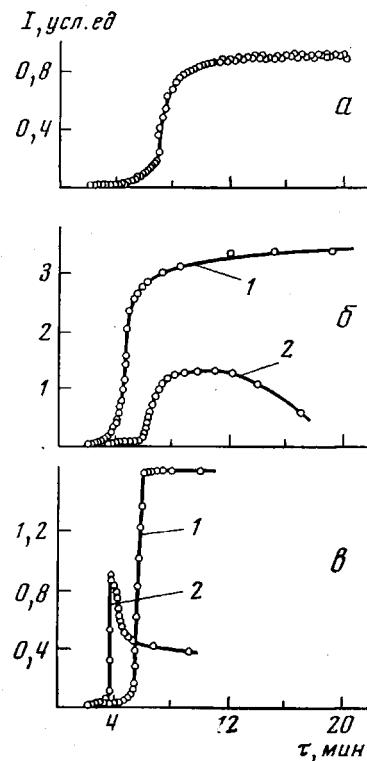


Рис. 3

кратным рассеянием, вызванным микрорасслаиванием системы. Последнее характерно для раствора с  $c=3,6$  г/дл, макрорасслаивание которого не наблюдалось в течение 1 суток.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в определенном диапазоне времен наблюдается экспоненциальная зависимость  $I=f(\tau)$  от времени и соблюдается один из критериев теории Кана — прямолинейность зависимости  $\lg I=f(\tau)$ . Экспоненциальная зависимость  $I$  от времени выражается уравнениями

$$I(\beta, \tau) = I(\beta, 0) \exp 2R(\beta) \tau \quad (3)$$

или

$$\lg I(\beta, \tau) = \lg I(\beta, 0) + \frac{2R(\beta)}{2,303} \tau, \quad (4)$$

где  $\beta$  — волновое число, равное  $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ,  $\lambda$  — длина волны света в среде,

$R(\beta)$  — фактор уширения, найденный из графической линейной зависимости  $\lg I=f(\tau)$ .

Параметр  $R(\beta)$  в свою очередь связан с волновым числом  $\beta$  уравнением [5]

$$R(\beta) = -D\beta^2 - 2Mk\beta^4, \quad (5)$$

где  $D$  — коэффициент взаимодиффузии,  $k = (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{pt}$ .

Следовательно, согласно теории, зависимость  $R(\beta)/\beta^2 = f(\beta^2)$  должна быть прямолинейной. Из рис. 4, а следует, что прямолинейность этой зависимости наблюдается для неустойчивых растворов критической концентрации при всех изученных температурах и для неустойчивых растворов при  $c=3,6$  г/дл (рис. 4, б). Для более разбавленного раствора ( $c=1,18$ ) как в области метастабильной, так и в области нестабильной прямолинейности этой зависимости не наблюдается.

Угловая зависимость интенсивности рассеяния света. На основании данных рис. 3 мы могли определить условия постоянства  $I$ , при которых можно изучать угловую зависимость. Последняя была изучена для растворов  $c_{kp}=1,96$  и  $c=1,18$  г/дл при температурах разной удаленности от спинодали и разных временах (4, 6, 8 и 12 мин.). (Сами измерения производили в течение 2 мин.)

На рис. 5 представлена зависимость  $I=f(\theta)$  при одинаковом времени (6 мин.) для температур, отвечающих устойчивой и неустойчивой областям. Видно, что для устойчивых растворов обоих составов (кривая 3) и для нестабильного раствора  $c=1,18$  г/дл (кривая 1) наблюдается обычная закономерность возрастания  $I$  по мере уменьшения  $\theta$ . На кривой зависимости  $I=f(\theta)$  раствора критического состава в области температуры ниже спинодали появляется максимум (кривая 2), высота и положение которого зависят от удаленности температуры от температуры спинодали и времени фазового разделения. Это отчетливо видно из рис. 6, на котором представлены данные только для нестабильных растворов критической концентрации. Видно, что при наиболее низкой температуре ( $13,7^\circ$ ) интерференционный максимум наблюдается при всех изученных временах и его положение практически от времени не зависит; с увеличением  $t$  повышается  $I_{\max}$ .

При более высокой температуре ( $13,8^\circ$ ) максимум наблюдается только при временах 4, 6 и 8 мин., причем его положение по мере увеличения времени смещается в область более малых углов. При  $t=12$  мин. максимум исчезает, т. е. этот критерий спинодального механизма распада не соблюдается. При еще более высокой температуре ( $13,9^\circ$ ) вырождение интерференционного максимума наблюдается при меньшем времени разделения фаз (8 мин.). Следовательно, время «жизни» спинодальных структур тем больше, чем ниже температура.

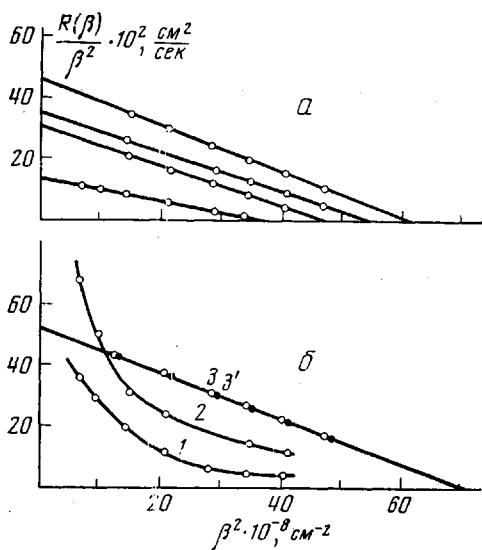


Рис. 4

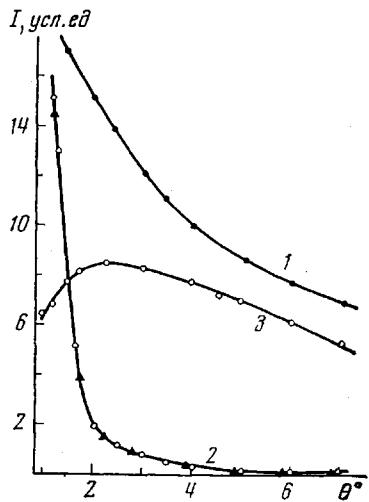


Рис. 5

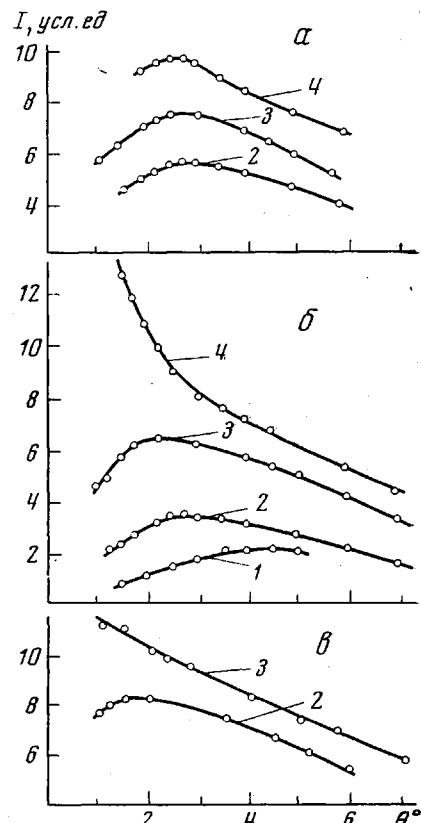


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость  $R(\beta)/\beta^2$  от  $\beta^2$  системы ПС — декалин:  
а — скр при  $T=13,9$  (1) и  $13,8$  (2),  $13,5$  (3) и  $12,5^\circ$  (4); б —  $c=1,18 \text{ г/дл}$  при  $10,2^\circ$  (1),  $c=3,6 \text{ г/дл}$  при  $13,1$  (2),  $10,6$  (3) и  $10,1^\circ$  (3')

Рис. 5. Угловая зависимость  $I$  системы ПС — декалин (время термостатирования 6 мин.) при  $T=10,7$  (1),  $14,2$  (2),  $13,8^\circ$  (3) и  $c=1,18$  (1, 2) и  $c_{\text{кр}}=1,96 \text{ г/дл}$  (3)

Рис. 6. Угловая зависимость  $I$  нестабильных растворов критического состава при  $T=13,7$  (а),  $13,8$  (б),  $13,9^\circ$  (в) и временах фазового разделения 4 (1), 6 (2), 8 (3) и 12 мин. (4)

Подводя итог всему изложенному выше, следует сказать, что только для раствора критической концентрации в области температур ниже спинодали соблюдаются все три критерия спинодального механизма теории Кана; прямолинейность зависимости  $\lg I=f(\tau)$  и  $R(\beta)/\beta^2=f(\beta^2)$  и наличие интерференционного максимума на кривой  $I=f(\theta)$ , который сохраняется в течение времени тем большем, чем больше удален раствор по температуре от критической.

Для более разбавленного раствора ( $c=1,18$ ) при температурах ниже спинодали критерий спинодального механизма распада не наблюдается. Это может быть связано с двумя причинами: во-первых, такой раствор

Температурная зависимость коэффициента диффузии и спинодальных длин волн различных систем

Система	Т. оп., °C	Т.сп.— — Т.оп.	—D, см <sup>2</sup> /сек	$\Delta_m$ по уравнениям		Лите- рату- ра
				(6)	(7)	
2% ПС ( $\bar{M}_w=3,3 \cdot 10^6$ ) в декалине	13,9	0,3	$(14 \pm 1,5) \cdot 10^{-12}$	$14600 \pm 800$	$82000 \pm 4000$	
	13,8	0,4	$(32 \pm 3) \cdot 10^{-12}$	$12800 \pm 750$		
	13,7	0,6			$54000 \pm 2700$	
	13,5	0,7	$(38 \pm 4,0) \cdot 10^{-12}$	$124000 \pm 650$	$48000 \pm 2500$	
	12,5	1,7	$(46 \pm 5) \cdot 10^{-12}$	$11400 \pm 570$	—	
76% $B_2O_3$ · 19% $PbO$ · · 5% $Al_2O_3$	350	175	$3 \cdot 10^{-19}$	130	—	[6]
1%-ный agar ( $\bar{M}_w=$ $=1 \cdot 10^5$ ) в воде	25	—	$7,5 \cdot 10^{-9}$	—	49000	[18]
Метанол — цикло- гексан (критиче- ский состав)	45,1	0,002	$4,5 \cdot 10^{-9}$	—	—	[12]

\* Т. сп.— температура спинодали; Т. оп.— температура опыта.

по-видимому, может быть переведен в неустойчивую область только при очень быстром охлаждении, чтобы система «прошла» метастабильную область не успев расслоиться. Возможно, время проведенных нами измерений оказалось больше этого времени; во-вторых, по мнению ряда авторов [14], в более разбавленных системах вообще невозможно образование спинодальных структур из-за малого количества полимера в единице объема.

Для более концентрированного раствора ( $c=3,6$  г/дл) критерии теории Кана соблюдаются только при очень малых временах фазового разделения (3–4 мин.), т. е. на более ранних стадиях. На более позднем этапе распада, по-видимому, имеет место механизм нуклеации.

Расчет коэффициентов взаимной диффузии проводили на основании данных рис. 4. Согласно уравнению (5)  $D$  равно величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Как следует из таблицы, значения  $D$  отрицательны, что соответствует механизму спинодального распада, который сопровождается диффузией против градиента концентрации. При изменении температуры от 12,5 до 13,9° абсолютные величины  $D$  уменьшаются, т. е. отрицательная диффузия замедляется по мере приближения системы к температуре спинодали, при которой значение  $D$  должно стать равным нулю. Из таблицы следует также, что рассчитанные нами значения  $D$  по абсолютной величине примерно на два порядка меньше, чем для низкомолекулярных систем, и на восемь порядков больше, чем силикатных стекол.

Размер спинодальных структур для более ранней стадии фазового разделения (первые 3–5 мин.) рассчитывали по теории Кана, согласно которой фактор уширения  $R(\beta)$  меняется с  $\beta$  экстремально. Максимуму на этой кривой отвечает значение  $\beta_{\max}$ , которое может быть определено по величине отрезка, отсекаемого прямой  $R(\beta)/\beta^2=f(\beta^2)$  на оси абсцисс. Этот отрезок равен  $2\beta_{\max}^2$ . По уравнению

$$\beta_{\max}=2\pi/\Delta_m \quad (6)$$

находили  $\Delta_m$ .

Для более поздних стадий фазового разделения (6–8 мин.) размер структур рассчитывали на основании положения интерференционного

максимума, появление которого свидетельствует о наличии в системе периода идентичности  $\Lambda_m$ . Диффузия и интерференция света на этих периодах удовлетворяют условию Вульфа — Брэгга

$$2\Lambda_m \sin \frac{\theta}{2} = \lambda. \quad (7)$$

Рассчитанные двумя способами значения  $\Lambda_m$  приведены в таблице. Они свидетельствуют об образовании очень больших спинодальных структур, размер которых возрастает со временем фазового разделения. Расчитанные нами значения  $\Lambda_m$  близки к  $\Lambda_m$  водных растворов агара [18].

Все изложенное свидетельствует о том, что исследование временной и температурной зависимости интенсивности света, рассеянного под малыми углами, позволило установить подчинение теории Кана фазового разделения на начальной стадии для нестабильных растворов критического состава и более концентрированного ( $c=3,6 \text{ г/дл}$ ). На поздней стадии фазовое разделение подчиняется теории Кана только для раствора критического состава. Это позволяет сделать вывод об осуществлении спинодального механизма фазового разделения этих систем.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
21 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
2. B. Chu, F. L. Schoenes, M. E. Fischer, Phys. Rev., 185, 219, 1969.
3. N. Kuwahara, D. V. Fenby, B. Chu, J. Chem. Phys., 55, 1140, 1971.
4. Th. G. Scholte, J. Polymer Sci., C 39, 281, 1972.
5. J. W. Cahn, J. Chem. Phys., 42, 93, 1965; Acta Metall., 9, 795, 1961.
6. J. Zarzycky, F. Naudin, Phys. Chem. Glass, 8, 11, 1967.
7. J. Zarzycky, Disc. Faraday Soc., 50, 122, 1970.
8. Е. А. Порай-Кошиц, Физика и химия стекла, 1, 386, 1976.
9. T. G. Tiedema, J. Bouman, W. G. Burgs, Acta Metall., 5, 310, 1957.
10. L. J. Toorn, T. G. Tiedema, Acta Metall., 8, 711, 1960.
11. L. J. Toorn, Acta Metall., 8, 715, 1960.
12. J. S. Huang, W. J. Goldberg, A. Bjerkaas, Phys. Rev. Letters, 32, 921, 1974.
13. J. J. Schwarts, J. S. Huang, W. L. Goldberg, J. Chem. Phys., 62, 1847, 1975.
14. J. J. van Aartsen, Europ. Polymer J., 6, 919, 1970.
15. J. J. van Aartsen, C. A. Smolders, Europ. Polymer J., 6, 1105, 1970.
16. P. T. van Emmerik, C. A. Smolders, W. Geymayer, Europ. Polymer J., 9, 309, 1973.
17. E. Pines, W. Prins, Macromolecules, 6, 888, 1973.
18. G. T. Feke, W. Prins, Macromolecules, 7, 527, 1974.
19. Б. М. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Фоминых, О. Л. Замараева, Высокомолек. соед., A18, 286, 1976.