

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 6

1979

УДК 541.64:535.4

РЭЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ НЕСЖИМАЕМЫМИ СИСТЕМАМИ В ПРОЦЕССЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ерхимович И. Я., Летучий Б. А.

С помощью выражения для бинарных корреляционных функций плотности многокомпонентных полимерных систем проанализированы характерные особенности индикаторы рэлеевского светорассеяния для ряда полимерных систем, находящихся в состоянии химического равновесия при заданных значениях степени завершенности реакции полимеризации. Проанализирована возможность фазового расслоения в этих системах, предшествующего образованию макроскопической трехмерной сетки.

Одним из перспективных методов исследования полимерных систем непосредственно в процессе полимеризации является светорассеяние [1]. Широкое применение этого метода при исследовании трехмерной полимеризации (поликонденсации) затрудняется, однако, ввиду отсутствия надежных и достаточно простых теоретических выражений, позволяющих количественно интерпретировать его результаты. Получению и обсуждению таких выражений и посвящена настоящая работа.

Основной формулой теории рэлеевского рассеяния света многокомпонентными системами является следующее выражение для приведенной интенсивности I_θ рассеяния на угол θ света с длиной волны λ , поляризованного перпендикулярно плоскости рассеяния [1–3]:

$$I_\theta = (\pi^2/2\lambda^4) \alpha_i \alpha_k G_{ik}(q) \quad (1)$$

Здесь $\alpha_i = \partial \epsilon / \partial \rho_i$ – поляризуемость молекул, представляющих i -ю компоненту системы ($\epsilon(\{\rho_i\})$ – диэлектрическая постоянная рассеивающей системы как функция средних плотностей ρ_i ее компонент), $G_{ik}(q)$, где $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$, – бинарная корреляционная функция плотностей i -й и k -й компонент в q - (Фурье) представлении

$$G_{ik}(|q|) = \int [\rho_i(\mathbf{r}_1) - \rho_i] [\rho_k(\mathbf{r}_2) - \rho_k] \exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) dV_1 dV_2 / V, \quad (2)$$

а по повторяющимся индексам в выражении (1) и далее производится суммирование. (В случае рассеяния естественного неполяризованного света в выражение (1) следует включить множитель $(1 + \cos^2 \theta)$ [1, 4].)

Таким образом, задача теории светорассеяния сводится к вычислению матрицы $G = \|G_{ik}(q)\|$ бинарных корреляционных функций многокомпонентных полимерных систем, сложность которого состоит в необходимости учета как наличия связей между звенями макромолекул, так и объемных взаимодействий между этими звенями. Первый из этих факторов – связность макромолекул – во многих случаях может быть легко учтен. В частности, для ряда разветвленных систем это сделано с помощью методов теории ветвящихся процессов в работах [4, 5]. Учет объемных взаимодействий вплоть до последнего времени производился лишь для разбавленных

растворов полимеров путем вычисления второго (иногда и третьего) члена вириального разложения величины I_0 по степеням плотности полимера [1, 6], что явно недостаточно для рассмотрения концентрированных полимерных систем.

В работах [2, 7] одним из авторов было предложено выражение для матрицы G , справедливое в приближении самосогласованного поляя*, которое в соответствии с идеями Лифшица [11] сводит вычисление матрицы G к независимому нахождению корреляционных функций полимерных систем заданной структуры без объемного взаимодействия и системы частиц с заданным объемным взаимодействием без связей — «системы разорванных звеньев»

$$G^{-1}(q) = g^{-1}(q) - c(q) \quad (3)$$

Здесь G^{-1} и g^{-1} — матрицы, обратные соответственно матрице $G = \|G_{ik}\|$ и так называемой структурной матрице $g = \|g_{ik}\|$

$$g_{ik}(q) = \sum_s n_s \Gamma_{ik}^{(s)}(q), \quad (4)$$

где n_s — плотность молекул типа S , так называемая матрица связности которых $\Gamma^{(s)} = \|\Gamma_{ik}^{(s)}\|$ определяется следующим образом:

$$\Gamma_{ik}^{(s)}(q) = \sum \langle \exp iq[\mathbf{r}(l_i) - \mathbf{r}(n_k)] \rangle_s, \quad (5)$$

где $\mathbf{r}(k_j)$ — координата k_j -го звена j -го сорта, знак $\langle \dots \rangle_s$ означает усреднение по всем конформациям макромолекулы S , а суммирование производится по всем парам, составленным из звеньев i -го и k -го сорта, принадлежащих этой макромолекуле. Суммирование же в уравнении (4) производится по всем типам молекул, представленных в системе, включая мономеры, для которых $\Gamma_{ik}^{(s)}(q) = \delta_{ik}$. Наконец, $c = \|c_{ik}(q)\|$ есть так называемая матрица прямых корреляционных функций [12] системы разорванных звеньев. Для высокополимерных систем, для которых наибольший интерес представляет корреляция флуктуаций плотности в масштабах, больших по сравнению с длиной связи a и характерным масштабом объемного взаимодействия r_0 , мы можем пренебречь зависимостью компонент матрицы $\|c_{ik}(q)\|$ от q и положить

$$c_{ik}(q) \approx c_{ik}(0) = (\partial \mu_i^*/\partial \rho_k) \cdot T^{-1} \quad (6)$$

Здесь $\mu_i^* = \mu_i(\{\rho_l\}) - T \ln \rho_i$, где $\mu_i(\{\rho_l\})$ — химический потенциал i -й компоненты системы разорванных звеньев как функция плотностей ρ_l частиц всех ее компонент.

Формулы (3)–(6) существенно упрощают рассмотрение эффектов, связанных с наличием в полимерных системах объемного взаимодействия, позволяя опереться на результаты, полученные в статистической теории жидкостей. Тем не менее непосредственное применение этих формул для описания систем с большим числом компонент является довольно трудоемким, а наличие большого числа параметров, описывающих состояние многокомпонентных систем, лишает окончательные результаты наглядности. Поэтому, прежде чем рассматривать реальные системы, имеет смысл провести анализ набора простейших модельных систем, в каждой из которых действие того или иного структурного или энергетического фактора проявлялось бы в наиболее чистом виде. Одна из таких систем, поляризуемости всех частиц которой одинаковы, вследствие чего рассеяние света в

* Условием применимости этого приближения является малость величины $\alpha^2 - 1 = (\langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0)^{-1}$, где $\langle R^2 \rangle_0$ и $\langle R^2 \rangle$ — средние квадраты радиуса инерции макромолекул в θ -растворителе и в заданных условиях соответственно, т. е. применимость существующей теории полимерных цепей, изложенной в работах [8–10].

ней происходит только на флюктуациях полной плотности частиц, была рассмотрена в работе [2]. В настоящей работе мы рассмотрим другие системы, относящиеся к противоположному, по-видимому, более реалистичному случаю, в котором светорассеяние происходит только на флюктуациях состава системы, что справедливо для несжимаемых систем. Допускаемая при этом относительная ошибка имеет величину порядка сжимаемости системы.

Простейшими из таких систем являются двухкомпонентные системы, частицы обеих компонент которых имеют одинаковый исключенный объем v , но различные константы Хаггинса χ_{11} , χ_{22} и χ_{12} и поляризуемости α_1 и α_2 , которые не зависят от наличия или отсутствия связей между этими частицами. Для таких систем вычисление величин c_{ik} , определенных формулой (6), можно провести с помощью модели решеточного газа [13], что дает

$$c_{ik} = v [2\chi_{ik} - (1 - \rho_1 - \rho_2)^{-1}], \quad (7)$$

где ρ_1 (ρ_2) — число частиц первого (второго) сорта в единице объема.

Подстановка выражения (7) в уравнения (3) и (1) и переход к пределу $\rho_1 + \rho_2 \rightarrow v^{-1}$, соответствующему нулевой сжимаемости системы, приводят к следующим результатам:

$$G_{ik}(q) = (2\delta_{ik} - 1) G_0(q) \quad (8)$$

$$I_0 = (\pi^2/2\lambda^4) (\Delta\alpha)^2 G_0(q), \quad (9)$$

$$G_0(q) = (g_{11}^{-1} + g_{22}^{-1} - 2g_{12}^{-1} - 2v\chi)^{-1} = (g^{-1} - 2v\chi)^{-1}, \quad (10)$$

где $i, k = 1, 2$; g_{ik}^{-1} — компоненты матрицы g^{-1} , $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$; $\chi = \chi_{11} + \chi_{22} - 2\chi_{12}$ — эффективная константа Хаггинса.

Таким образом, при заданных значениях параметров $v\chi$ и $\Delta\alpha$ светорассеяние и корреляция флюктуаций в двухкомпонентных несжимаемых системах существенно зависят от поведения структурной матрицы g , которая определяется химической природой полимера. Мы покажем это на двух следующих примерах.

1. Каждая из частиц первого сорта несет $f_1 \geq 0$, а второго — $f_2 \geq 0$ функциональных групп А, между любой парой которых может образоваться химическая связь. Мы будем полагать также здесь и далее, что молекулярно-структурное распределение в системе является наиболее вероятным распределением Флори для системы соответствующих полифункциональных единиц [14], которое полностью определяется значением конверсии (глубины превращения) функциональных групп. Тогда вычисление структурных матриц можно проводить, например, с помощью методов теории ветвящихся процессов, применение которых, как и в работах [4—6], не встречает препятствий при конверсиях, меньших критической. (Светорассеяние при конверсиях, больших критической, т. е. при наличии в системе макроскопической сетки, мы рассмотрим в последующих работах.) Указанные вычисления приводят к следующим выражениям:

$$g_{ik}(q) = \rho_i \delta_{ik} + k f_i f_k \rho_i \rho_k / (f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2) g_q^{-1} - k [(f_1 - 1) f_1 \rho_1 + (f_2 - 1) f_2 \rho_2] \quad (11)$$

$$\beta [I_0^{-1} - I_0^{-1}] = \varphi(x) = - \frac{(f_1 - f_2)^2}{f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2} \frac{x}{1-x} \quad (12)$$

Здесь $\beta = \pi^2 (\Delta\alpha)^2 / 2\lambda^4$, $I_0 = \beta / (v\rho_1 \rho_2)^{-1} - 2v\chi$ — приведенная интенсивность светорассеяния при нулевом значении конверсии k , а $x = kg_q$, где g_q — преобразование Фурье-функции корреляции связанных звеньев. Независимо от точного вида функции g_q в интересующей нас области малых значений q она имеет вид

$$g_q = 1 - q^2 a^2 / 6 + \dots, \quad (13)$$

где a — среднеквадратичная длина статистического сегмента.

Мы видим, что для рассматриваемых систем происходит объединение двух физически различных параметров (конверсии k и угла рассеяния θ) в один — «приведенную конверсию» $x=kg_q$. Поэтому функция $\phi(x) = -\beta[I_{\theta}^{-1} - I_0^{-1}]$, изображенная на рис. 1, не только демонстрирует зависимость прямого светорассеяния от конверсии, но и позволяет получить индикатору рассеяния. (Для этого достаточно подставить в уравнение для определения параметра x выражение (13) для g_q). Это свойство далеко не очевидно и действительно, как мы увидим, имеет место не для всех систем. Другим интересным свойством рассматриваемой системы является исчезновение обусловленного наличием связей вклада в светорассеяние не только при $f_1=f_2=0$, когда связей вообще нет, но и для любых

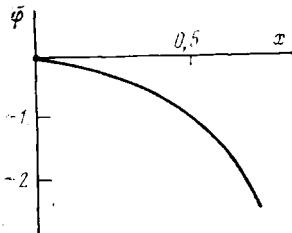


Рис. 1. Светорассеяние в системе с одинаковыми функциональными группами. Зависимость обратной интенсивности рассеяния от эффективной конверсии $x=kg_q$ (по оси ординат отложена функция $\phi(x) = -(f_1\rho_1 + f_2\rho_2)\phi(x)/(f_1 - f_2)^2$, где $\phi(x)$ определяется уравнением (12))

$f_1=f_2 \neq 0$. Легко понять физический смысл этого явления, которое связано с несжимаемостью системы: при $f_1=f_2$ средний состав макромолекул совпадает со средним составом растворителя, что исключает возможность наблюдения крупномасштабных флуктуаций состава.

Последним существенным свойством рассматриваемой системы, которое мы отметим, является монотонный рост светорассеяния с увеличением конверсии вплоть до критического значения, что свидетельствует о развитии в системе флуктуаций. В частности, при обращении величины $I_0(k)$ в бесконечность, что имеет место, как следует из уравнения (12) при

$$\begin{aligned} k_\infty &= A/B - A \\ A &= (x_1 x_2)^{-1} - 2\chi; \quad B = (f_1 - f_2)^2 / f_1 x_1 + f_2 x_2, \end{aligned} \tag{14}$$

где $x_1 = 1 - x_2$ — объемная доля первой компоненты, система становится термодинамически абсолютно неустойчивой, т. е. достигает спинодали. В том случае, если $k_\infty > k_c = (f_1 x_1 + f_2 x_2) / f_1 (f_1 - 1) x_1 + f_2 (f_2 - 1) x_2$ ($k = k_c$ — флориевское условие образования макроскопической сетки), наша система является термодинамически устойчивой (по крайней мере, как метастабильная фаза) вплоть до образования макроскопической сетки. Если же $k_\infty < k_c$, то спинодаль достигается при значениях конверсии, меньших критического и, следовательно, образованию макроскопической сетки предшествует расслоение (возможно, микрорасслоение) системы на две фазы. Одна из этих фаз представляет собой золь с конверсией $k_1 < k_\infty$, а вторая может быть либо также золь-фазой, но с конверсией k_{11} ($k_1 < k_\infty < k_{11} < k_c$), либо макроскопической сеткой. (Более подробно мы рассмотрим этот вопрос в другом месте.) Легко видеть, что неравенство $k_\infty < k_c$ выполняется при условии

$$2\chi > \frac{1}{x_1 x_2} - \frac{(f_1 - f_2)^2}{f_1^2 x_1 + f_2^2 x_2} = \frac{(f_1 x_1 + f_2 x_2)^2}{x_1 x_2 (f_1^2 x_1 + f_2^2 x_2)}, \tag{15}$$

при соблюдении которого в случае достаточно больших k имеет место фазовое расслоение. Мы видим, что наличие связей в системе позволяет ей расслоиться при меньшем энергетическом выигрыше, чем без связей. В частности, если одна из компонент является растворителем ($f_1=0$), то условие (15) принимает вид

$$2\chi > x_1^{-1} = (1 - x_2)^{-1} \tag{16}$$

Другими словами, расслоение облегчается при разбавлении полимерного раствора и для достаточно разбавленного раствора становится возможным ниже θ -точки ($2\chi > 1$).

2. Совершенно другая картина имеет место для системы с альтернирующими связями. В такой системе частицы первого сорта несут по f_1 функциональных групп А, а второго — по f_2 функциональных групп В, причем связи образуются только между разноименными группами. Для такой системы вычисление структурной матрицы дает

$$\begin{aligned} g_{11} &= \rho_1 [1 + (f_2 - 1)y^2] / [1 - (f_1 - 1)(f_2 - 1)y^2] \\ g_{22} &= \rho_2 [1 + (f_1 - 1)y^2] / [1 - (f_1 - 1)(f_2 - 1)y^2] \\ g_{12} = g_{21} &= v g_q / [1 - (f_1 - 1)(f_2 - 1)y^2] \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $y^2 = k_1 k_2 g_q$, $v = f_1 k_1 \rho_1 = f_2 k_2 \rho_2$ — число связей в единице объема, где k_i — конверсия i -х функциональных групп. Подстановка выражений (17) в уравнения (9) дает

$$\begin{aligned} \beta [I_\theta^{-1} - I_0^{-1}] &= \psi(y) = (1 - y^2)^{-1} \times \\ &\times \{y^2 [(f_1/\rho_1) + (f_2/\rho_2)] + \\ &+ 2y(f_1 f_2 / \rho_1 \rho_2)^{1/2}\} \end{aligned} \quad (18)$$

Мы видим, что функция $\psi(y) = \beta [I_\theta^{-1} - I_0^{-1}]$, типичный вид которой представлен на рис. 2, обладает тем же свойством, что и рассмотренная ранее функция $\varphi(x)$: индикатриса рассеяния для этой системы также повторяет зависимость интенсивности прямого рассеяния от конверсии (точнее, от $k_1 k_2$). Однако в отличие от предыдущего случая в системе с альтернированием связей рост конверсии $k_1 k_2$ приводит к уменьшению светорассеяния, т. е. к подавлению флуктуаций. Такая система поэтому с увеличением конверсии удаляется от спинодали и, следовательно, ее однофазность в начале реакции гарантирует отсутствие расслоения вплоть до образования макроскопической сетки.

3. В заключение мы рассмотрим систему, моделирующую гетерогенность, связанную с различием свойств звеньев, входящих в состав макромолекул, с одной стороны, и остающихся в несвязанном (мономерном) состоянии — с другой. В качестве такой системы мы возьмем совокупность n -функциональных единиц ($n=0, 1, 2, \dots$), число которых в единице объема ρ_n , все функциональные группы которых одинаковы и образуют друг с другом связи. При этом мы будем считать одинаковыми исключенные объемы всех как связанных, так и несвязанных единиц, а также поляризумости и параметры Хаггинса всех несвязанных единиц. Этого нельзя сделать для связанных единиц, так как их характеристики зависят, очевидно, от числа прореагировавших групп, им принадлежащих. Поэтому влияние связей мы промоделируем, считая их бифункциональными единицами с нулевым исключенным объемом, но с конечными поляризумостью и параметрами взаимодействия друг с другом и с исходными частицами. Приняв, таким образом, всю ответственность за различие свойств связанных и несвязанных единиц этим «квазичастицам», мы можем теперь считать свойства исходных единиц не зависящими от числа прореагировавших групп, им принадлежащих. Для определенной таким образом модельной системы вычисление проводится аналогично предыдущим случаям и дает

$$\beta I_\theta^{-1} = \frac{2g_q}{\rho_n x} \frac{1+x(1+f_n-f_w)}{1-x(1+f_n-f_w)} - 2\chi \quad (19)$$

Здесь $x = kg_q$, где k — конверсия функциональных групп, $\rho_n = \sum n \rho_n$

$f_n = \sum n \rho_n / \sum \rho_n$ и $f_w = \sum n^2 \rho_n / \sum n \rho_n$ — соответственно среднечислен-

ная и средневесовая функциональности системы, χ — параметр Хаггинса, соответствующий взаимодействию связей, а $\Delta\alpha$ — избыточная поляризумость, приписываемая каждой связи.

Выражение (19) для величины I_0^{-1} существенно отличается от выражений (12) и (18) прежде всего тем, что зависит не только от одной универсальной переменной $x=kg_q$, но также и от угла рассеяния (через множитель g_q). Другим существенным отличием функции $I_0^{-1}(k)$, изображен-

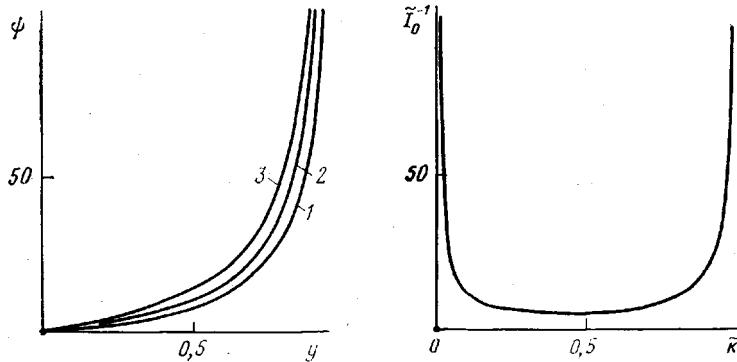


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Светорассеяние в системе с альтернирующими связями и равными концентрациями функциональных групп А и В. $f_1=2$, $f_2=2$, 3, 4 для кривых 1, 2, 3 соответственно

Рис. 3. Зависимость обратной интенсивности светорассеяния от конверсии для системы, моделирующей гетерогенность. По оси абсцисс отложена величина $\tilde{k}=k(1+f_n-f_w)$, а по оси ординат — величина $I_0^{-1}=(\beta I_0^{-1}+2\chi)\rho_1/1+f_n-f_w$

ной на рис. 3, является наличие минимума (у $I_0(k)$ — максимума) при $k=k_m=(\sqrt{2}-1)/1+f_n-f_w$. Этот максимум будет наблюдаться в том случае, когда $k_m < k_c = (f_w - 1)^{-1}$, т. е. при

$$f_w - 1 < f_n/\sqrt{2} \quad (20)$$

В частности, для раствора n -функциональных единиц условие (20) принимает вид

$$n-1 < n/\sqrt{2} \quad (20a)$$

Эта система также может расслаиваться и ее уравнение спинодали имеет вид

$$2\nu\rho_1\chi = (\sqrt{2}+1)^2(1+f_n-f_w) \quad (21)$$

В заключение подчеркнем, что все результаты настоящей работы относятся к однофазным (нерасслоившимся) системам с конверсией ниже критической. Рассмотрение характеристик двухфазных (расслоившихся) систем, а также более подробное рассмотрение их спинодали и бинодали будет проведено в следующей работе.

Научно-исследовательский институт
по биологическим испытаниям химических
соединений

Поступила в редакцию
22 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
2. И. Я. Ерухимович, Высокомолек. соед., 420, 114, 1978.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Электродинамика сплошных сред. Физматгиз, 1959.
4. К. Kajiwara, Polymers, 12, 57, 1971.
5. К. Kajiwara, M. Gordon, J. Chem. Phys., 59, 3623, 1973.
6. M. Gordon, K. Kajiwara, A. Charlesby, Europ. Polymer J., 11, 385, 1975.

7. И. Я. Ерухимович, Ж. физ. химии, 52, 241, 1978.
 8. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
 9. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
 10. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
 11. И. М. Либшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
 12. Физика простых жидкостей, под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашибрука, «Мир», 1971.
 13. Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.
 14. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
-

THE RAYLEIGH LIGHT SCATTERING BY TWO-COMPONENT
NONCOMPRESSIBLE SYSTEMS IN THE PROCESS OF THREE-DIMENSIONAL
POLYMERIZATION

Terukhimovich I. Ya., Letuchy B. A.

Summary

Using the expression for binary correlation density functions of multicomponent polymeric systems, the characteristic features of the Rayleigh light scattering indicatrix are analyzed for a number of polymeric systems being in a chemical equilibrium state for the given values of degree of conversion in polymerization reaction. A possibility of phase separation in these systems is analyzed that preceeds to the formation of macroscopic three-dimensional network.
