

УДК 541.64:536.7

ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Будтов В. П.

На основе развитого ранее подхода к расчету кривых спинодалей в бинарных и тернарных системах (растворы полимеров) получены удобные аналитические соотношения для флюктуаций концентрации. Выявлено влияние молекулярных параметров, состава смеси на интенсивность флюктуационного процесса.

Хорошо известно, что основные оптические свойства (рассеяния света, мутность раствора) пропорциональны флюктуациям концентрации, что и вызывает широкое использование соответствующих методов при изучении фазового разделения. Кроме того, установлено, что замороженные флюктуации концентрации или плотности создают ту неоднородность в структуре материала, которая в значительной степени определяет прочность и другие механические свойства композитных материалов.

Особое значение определение флюктуаций концентрации приобрело после работ Кана [1], где было показано, что спинодальный распад приводит к образованию особых структур материалов, получивших широкое практическое значение. В полимерных системах большое значение имеет также образование спинодальных структур [2, 3]. При подходе системы к спинодали процесс возникновения флюктуаций усиливается. Учитывая значительную кинетическую заторможенность системы, их легко «заморозить», получив неоднородный материал.

Расчет флюктуаций концентраций обычно проводят с использованием термодинамики Флори – Хаггинса. Однако для тернарной системы полимер – полимер – растворитель в общем случае получаются громоздкие соотношения, фактически лишая экспериментатора возможности предсказать наблюдаемые закономерности. В работах [4, 5] был предложен новый подход к расчету термодинамических свойств растворов полимеров (расчет бинодали и спинодали), основанный на разумной оценке приведенного исключенного объема ε . Этот подход позволил получить достаточно удобные аналитические зависимости для кривых спинодали и бинодали бинарных систем и спинодали тернарных систем.

В этой работе, используя полученные ранее результаты, мы рассчитали флюктуации концентраций и получили удобные для сопоставления с экспериментом теоретические отношения.

Основные теоретические соотношения. Проведем сперва анализ результатов, полученных для бинарной системы. Для раствора полимера с концентрацией φ средний квадрат флюктуации концентрации равен

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = \frac{v_1^2 kT}{G_{ij}} = - \frac{-v_1^2 kT\varphi V_s}{\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \varphi} \right)}, \quad (1)$$

где v_1 – инкремент показателя преломления, G_{ij} – вторая производная от свободной энергии Гиббса по концентрации ($G_{ij} = \frac{\partial^2 G}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j}$) V_s – мольный объем растворителя, μ_s – химический потенциал растворителя.

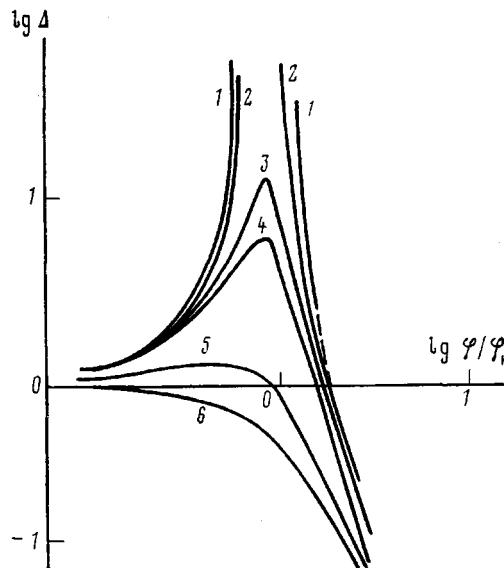


Рис. 1. Зависимость $\lg \Delta$ от φ/φ_k для раствора полимера. $\delta = +0,1$ (1); $+0,05$ (2); 0 (3); $-0,05$ (4); $-0,5$ (5); -1 (6)

В работах [4, 5], используя разложения свободной энергии по малому параметру ε (приведенный исключенный объем), получили удобные аналитические выражения G_{11} и μ_s для растворов монодисперсного и полидисперсного полимеров. Из этих соотношений приведенный квадрат флуктуации Δ равен

$$\Delta^{-1} = \frac{\nu_1^2 k T \varphi m_w}{\langle \Delta \varphi^2 \rangle} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_k}\right)^2 - 2\delta \frac{\varphi}{\varphi_k} + \varphi_k \left(\frac{\varphi}{\varphi_k}\right)^3 \quad (2)$$

Здесь φ_k — критическая концентрация (концентрация максимума спинодали для полидисперсной системы) и δ — параметр, характеризующий отклонение системы от положения максимума спинодали (для монодисперсной системы — отклонение от критической точки):

$$\varphi_k \cong \frac{1}{\sqrt{m_w} + 1}, \quad \delta = \frac{2\chi_H}{T_k \varepsilon_k} \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) \quad (3)$$

Здесь m_w — средневесовое отношение мольных объемов полимера и растворителя, пропорциональное массе полимера; $\chi = \chi_s + \frac{\chi_H}{T}$ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса и его энталпийная и энтропийная составляющие, $\varepsilon_k = (2\sqrt{m_w} + 1)/m_w$ — значение параметра ε в вершине спинодали, $\varepsilon = 2\chi - 1 = \varepsilon_k(1 + \delta)$; T_k — температура в точке максимума спинодали.

Если раствор в заданных условиях ($\delta > 0$) может с ростом φ проходить спинодальную область, то Δ представляется в виде

$$\Delta^{-1} \simeq \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c'}\right) \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c''}\right), \quad (4)$$

где φ_c' и φ_c'' — левая и правая ветви спинодали. Соотношения для φ_c' и φ_c'' приведены в работах [4, 5]. На рис. 1 показаны зависимости $\lg \Delta$ от $\lg \varphi/\varphi_k$ при некоторых значениях δ . Видно, что в области хорошего растворителя ($\delta \approx -1,0 \div -0,5$) интенсивность флуктуационного процесса незначительно отличается от его интенсивности в разбавленном растворе. Однако величина Δ достаточно сильно увеличивается в области плохого растворителя ($\delta = -0,5 \div 0$), хотя система во всем интервале концентраций является однородной и устойчивой. Более того, при некоторой концентрации φ_{\max} наблюдается максимум величин Δ , т. е. Δ_{\max} , что в некоторых

экспериментальных работах интерпретируется как образование агрегатов. Параметры этого максимума (напоминаем, что здесь $\delta < 0$)

$$\varphi_{\max} = \varphi_k(1+\delta); \quad \Delta_{\max}^{-1} = \varphi_k(1+3\delta) - 2\delta \quad (5)$$

Существенным является то, что $\varphi^* < \varphi_k$, т. е. максимум интенсивности наблюдается раньше критической концентрации, что подтверждается экспериментально [6, 7].

Средний квадрат флуктуации концентрации $\langle \Delta\varphi^2 \rangle$, определяющий рассеяние света для тернарной системы, равен

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = \frac{\nu_1^2 G_{22} - 2\nu_1\nu_2 G_{12} + \nu_2^2 G_{11}}{G_{11}G_{22} - G_{12}^2}, \quad (6)$$

где ν_i — инкремент показателя преломления.

Рассмотрим частный случай тройной системы: один из полимеров имеет $\nu_2 = 0$ (полимер-невидимка). Тогда имеем

$$\Delta_t = \left[\frac{\langle \Delta\varphi^2 \rangle}{\nu_1^2 m_i \varphi_i} \right] = \frac{1 - \varphi + m_2 \varphi_2 (\varphi - \varepsilon_t)}{1 - \varepsilon_t m_w \varphi + m_w \varphi^2 - \varphi^2 (1 - \varphi) B}, \quad (7)$$

где m_i , φ_i , ε_i — соответствующие величины для i -го компонента, ε_t — величина ε при температуре эксперимента, x_i — доли i -го компонента в смеси, а величина B равна

$$B = m_1 m_2 x_1 x_2 E, \quad (8)$$

где $E = (\chi_{1s} - \chi_{2s})^2 + \chi_{12}^2$, параметры χ_{1s} , χ_{12} характеризуют термодинамические взаимодействия полимер-растворитель и полимер-полимер.

Соотношение (7) позволяет рассчитать Δ_t при любых параметрах системы. На рис. 2 приведены зависимости Δ_t от φ , а на рис. 3 — зависимость Δ_t от x_2 . Видно, что даже в устойчивой системе флуктуации концентрации резко возрастают при приближении к фазовому расслоению, при этом наблюдается специфическая зависимость Δ_t от φ . Концентрация, при которой сильно увеличиваются значения Δ_t с φ , фактически близка к φ_c (рис. 2, б)¹. С ростом m_2 наблюдается резкое уменьшение области существования однородной системы. Фактически такие же закономерности наблюдаются и при вариации x_2 (рис. 3).

Полученные выше соотношения позволяют предсказать и рассчитать интенсивность флуктуационного процесса. Несомненно, эти теоретические результаты нуждаются в количественной проверке экспериментальными данными. В то же время уже сейчас полученные результаты могут объяснить некоторые экспериментальные закономерности, а также можно предложить несколько приемов анализа экспериментальных данных².

В работе [6] изучено двойное лучепреломление Δn растворов ПС вблизи критической точки. Обнаружено резкое возрастание величины Δn (измерялся эффект формы, пропорциональный инкременту преломления). Увеличение Δn наблюдалось при $T > T_{kp}$, максимум Δn приходился на φ_{\max} , которое меньше φ_k . В свете проведенных расчетов этот результат получает естественное объяснение, так как максимум процесса образования флуктуации концентраций при $\varepsilon_t < \varepsilon_k$ (однородный раствор во всей области концентрации, $\delta < 0$) наблюдается раньше φ_k (уравнение (5) и рис. 1, кривая 4).

В случае тернарной системы полимер — полимер — растворитель, когда во всей области концентрации не наблюдается спинодального разделения, Δ_t имеет максимум при некотором φ или x_2 (рис. 2, а) [7]. Таким образом, в области концентрации, где полимеры совместимы в растворе, как и в бинарной системе, могут наблюдаться аномальные зависимости свойств растворов, которые связаны с резким усилением флуктуационного процесса, а не с образованием каких-либо «частиц» или «сеток».

¹ Этот факт использовался неоднократно при полукачественной оценке области фазового разделения [7, 9, 10].

² Прежде всего необходимо отметить, что величина ε , которая входит в соотношения, полученные в работе, может быть рассчитана по формуле $\varepsilon = 2\chi - 1$, либо по величине второго вириального коэффициента $A_2 = \bar{v}^2/V_s(1-2\chi)$.

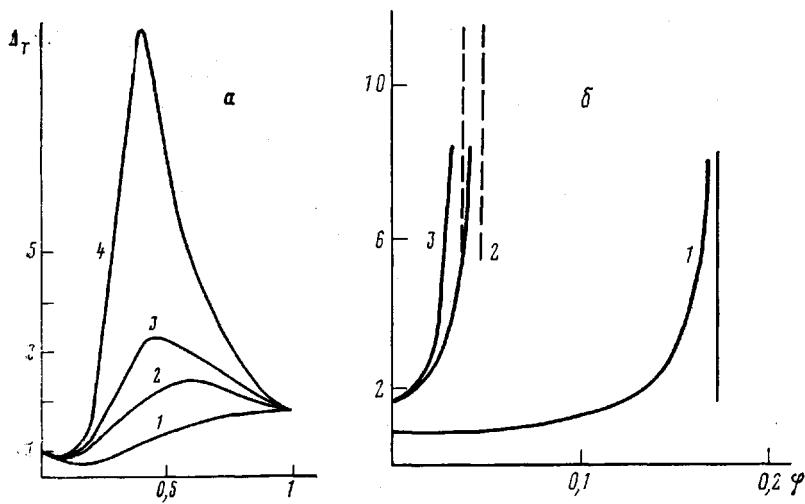


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость Δ_T от φ для тернарной системы. а: $E=0$ (1); 0,5 (2); 0,7 (3); 1,0 (4); $m_1=m_2=10$; $\varepsilon_T=0,2$; $x=0,2$; б: 1 — $m_2=100$, $E=1$; 2 — $m_2=100$, $E=2$. $m_1=10$; $x_2=0,2$; $\varepsilon_T=0,2$; вертикальные прямые — φ_c .

Рис. 3. Зависимость Δ_T от x_2 для тернарной системы: $E=1$ (1), 0,7 (2); $\varphi=0,3$; $m_1=10$; $\varepsilon_T=0,2$; $m_2=100$

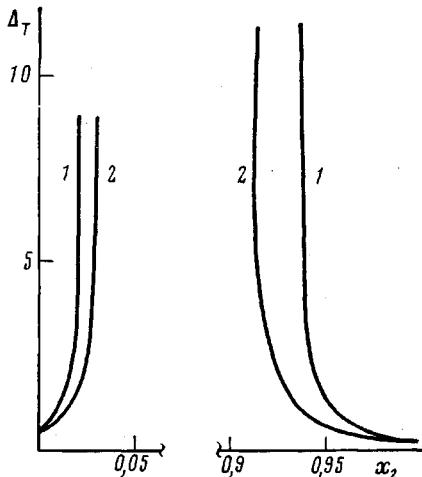


Рис. 3

В то же время при малых φ (или x) в соответствии с расчетами по соотношению (7) практически отсутствуют зависимости Δ_T от φ (или x) в некоторой области концентрации (составов) (рис. 2, б; 3), что обычно воспринимается как наличие некоторой пороговой концентрации. Поскольку особенно резкая зависимость Δ_T от φ (или x) существует вблизи кривой спинодального разделения, пороговая концентрация пропорциональна φ_c (или x_c), что и наблюдается на опыте [9–10].

Наиболее просто измерять оптическую плотность растворов D . Очень часто, проводя измерения при достаточно малых φ (или x), наблюдают аддитивную зависимость D_a от x : $D_a=x_1D_1+x_2D_2$, где D_i — оптические плотности компонент. Так как оптическая плотность раствора пропорциональна флуктуациям концентрации

$$D \sim \ln \Delta_T, \quad (9)$$

аддитивность D означает, что зависимость Δ_T от φ (или x) определяется слагаемыми в соотношении (7), линейно зависящими от φ (или x). Действительно, как правило, $|\varepsilon_T| > \varphi$ (область разбавленных растворов). По закону аддитивности необходимо, чтобы выполнялось соотношение $(B-m_w)\varphi < |\varepsilon| m_w$ ³. Таким образом, мы можем ввести φ_a — концентрацию,

³ Здесь рассматривается наиболее интересный случай, когда растворы компонентов до смешения были однофазными во всей области концентрации («хорошие» растворители).

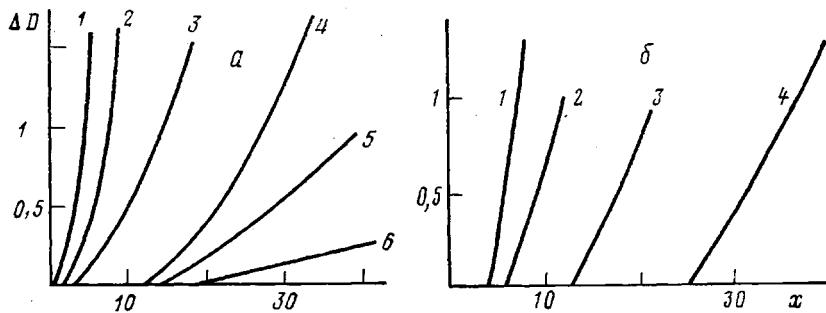


Рис. 4. Зависимость ΔD от x_2 для тернарной системы ($m_1=m_2=10^4$, $|\epsilon|=0,2$). а: $E=10^{-1}$ (1-3), 10^{-3} (4-6); $\varphi \cdot 10^2=3$ (1), 2 (2), 1 (3), 12 (4), 8 (5); б: $E=10^{-2}$ (1-3), 10^{-3} (4); $\varphi \cdot 10^2=3$ (1), 2 (2), 1 (3), 12 (4)

при которой начинает наблюдаться отклонение D от D_a , т. е. $\Delta D=D-D_a>0$.

$$\varphi_a=a \frac{|\epsilon| m_w}{B_a - m_w}, \quad (10)$$

где B_a , φ_a — граничные значения B и φ , при которых выполняется еще закон аддитивности; a — эмпирическая константа, определяемая точностью эксперимента ($a \approx 0,1-0,5$). Тогда

$$\Delta D=D-D_a=\ln \frac{\Delta_T}{\Delta_a} \approx \frac{\varphi [(B-m_w)\varphi - am_w |\epsilon|]}{(1+|\epsilon| m_w \varphi) \left(1-\frac{\varphi}{\varphi_c}\right)} \quad (11)$$

Здесь мы воспользовались разложением логарифма в ряд по малому параметру, а также разложением знаменателя в уравнении (7) на сомножители ($\varphi < 1$). Концентрация спинодали φ_c дается соотношением

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{\epsilon^2 m_w + 4B - 4m_w} - \epsilon m_w}{2(B - m_w)} \quad (12)$$

Для наиболее часто встречающегося в практике случая ($m_w |\epsilon| < B - m_w < \epsilon^2 m_w^2$) имеем

$$\varphi_c \approx \frac{|\epsilon| m_w}{B - m_w} \quad (12a)$$

Тогда величина ΔD равна

$$\Delta D \approx \frac{|\epsilon| m_w (\varphi - a\varphi_c)}{(1+|\epsilon| m_w \varphi) (\varphi_c - \varphi)} \quad (13)$$

На рис. 4 приведены зависимости ΔD от x при некоторых параметрах систем ($a=0,1$ (рис. 4, а), $a=0,5$ (рис. 4, б)). Сопоставление с экспериментальными данными показывает хорошее качественное соответствие: наличие пороговых концентраций, их зависимость от x и т. д. (Количественное соответствие и вычисление определяющих параметров будет приведено в следующей работе).

Следовательно, полученные соотношения для флуктуации плотностей или оптической плотности бинарной или тернарной систем полимер — растворитель позволяют определять параметры, характеризующие устойчивость (совместимость) системы.

Для анализа зависимости Δ_a/Δ_T (или D/D_a) от x при постоянной величине φ удобно использовать соотношение (3). Из наклона прямой Δ_a/Δ_T от x при заданных φ , m_w , ϵ_T легко рассчитать E — искомый параметр.

Таким образом, полученные соотношения для флуктуации концентрации или оптической плотности растворов смесей полимеров позволяют определять молекулярные параметры, характеризующие совместимость полимеров в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cahn J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
2. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 13, № 8, с. 1659.
3. van Aarsten J. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 5, p. 919.
4. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 493.
5. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5.
6. Фрисман Э. В., Сюй Мао. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 276.
7. Будтов В. П., Сигаева Н. Н., Володина В. П., Монаков Ю. П., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 458.
8. Ландau Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1.
9. Будтов В. П., Сигаева Н. Н., Акимова О. Д., Рутман К. И., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 37.
10. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1278; Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1981.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
29.VIII.1983

FLUCTUATIONS OF CONCENTRATION IN THE VICINITY OF PHASE SEPARATION

BUDTOV V. P.

Summary

Basing on the approach developed earlier for calculation of spinodal curves in binary and ternary systems (polymer solutions) the suitable analytical expressions for fluctuations of concentration have been derived. The influence of molecular parameters and composition of a mixture on intensity of fluctuational process is shown.