

УДК 541.64:537.7:532.77

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ВБЛИЗИ СПИНОДАЛИ

Будтов В. П.

На основе общего подхода к системе с флуктуациями концентрации получено выражение для термодинамического потенциала неоднородного раствора полимеров. При этом использован ранее предложенный метод расчета свободной энергии Гиббса. Уточнены выражения для интенсивности рассеянного света (критическая опалесценция), радиусов инерции характерных образований, концентрации бинодали, границ между фазами. Полученные соотношения могут быть использованы не только в критической точке, но и в области как гомогенных, так и гетерогенных составов системы.

Свойства растворов полимеров вблизи кривой спинодального разделения привлекают большое внимание исследователей. С этим связана необходимость развития теории фазового разделения, охватывающей область как однофазных, так и гетерофазных систем, определяющей взаимосвязь с явлениями критической опалесценции. Соответствующие вопросы успешно изучаются в области физики низкомолекулярных веществ [1–3]. Однако в области полимеров эти вопросы изучены недостаточно, за исключением, пожалуй, явления критической опалесценции [4].

В настоящей работе с использованием общих подходов при анализе систем с флуктуациями [1–5], а также результатов работы [6], позволяющих получить удобные аналитические соотношения для термодинамических функций, получены выражения для термодинамического потенциала растворов с развитыми флуктуациями состава, концентраций бинодали, размеров «структур», рассеяния света как в гомогенной, так и в гетерогенной области составов. Особое внимание обращено на получение аналитических соотношений с тем, чтобы в последующем перейти к анализу реологических, диффузионных, оптических свойств растворов смесей полимеров.

Общая теория флуктуаций опирается на рассмотрение изменения термодинамического потенциала  $\delta F$  при возникновении флуктуации (флуктуации плотности, флуктуации состава для растворов) [1–3]. Поведение системы описывается соотношением

$$\delta F(U) = \int [\delta f(u) + g(\nabla u)^2] dV, \quad (1)$$

где  $u$  – флуктуация состава  $u = \varphi(r) - \bar{\varphi}$ , где  $\varphi(r)$  – «локальная» концентрация в окрестности точки  $r$ ,  $\bar{\varphi}$  – средняя концентрация,  $f$  – плотность свободной энергии,  $\delta f$  – ее составляющая, связанная с наличием в системе флуктуации, и величина  $g(\nabla u)^2$  определяет эффект увеличения плотности свободной энергии вследствие неоднородности распределения вещества в системе (эквивалент «поверхностной» энергии в гетерогенной системе). Применение теории фазовых переходов [1–3] к конкретной системе определяется видом  $f$  и  $g$ .

**Рассеяние света.** Для оценки величин  $f$  и  $g$  рассмотрим критическую опалесценцию растворов, в частности растворов полимеров. Впервые это было сделано Дебаем [4, 7], который получил соотношения между  $f$  и  $g$  и молекулярными параметрами полимерных цепей, их взаимодействиями друг с другом и с молекулами растворителя. Обширные экспериментальные исследования [4] показали, что полученные соотношения правильно описывают функциональные зависимости рассеянного света от  $M$ ,  $T$ , волнового вектора  $k$  и т. д. Однако количественно рассчитываемые радиусы корреляции были значительно выше экспериментально определенных, и наблюдалась необычная зависимость их от ММ. В работах [8, 9] была уточнена взаимосвязь между флуктуациями концентрации и молекулярными параметрами, что привело к правильному порядку радиуса корреляции. Однако в этих работах не учитывалась «корреляция» флуктуаций молекул растворителя. Более общий подход предложил де Жен [10, 11], который рассчитал соответствующие величины для смеси двух полимеров. Используя этот подход, получим соотношения для интенсивности рассеянного света, которые будут естественным обобщением вышеупомянутых результатов.

Рассмотрим свободную энергию смешения однородной смеси молекул полимера и растворителя, приходящуюся на одну ячейку системы, объемом  $a^3$  (объем молекулы растворителя)

$$f = \frac{k_B T}{a^3} \left[ (1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \frac{\varphi}{m} \ln \varphi + \chi \varphi (1-\varphi) \right] \quad (2)$$

( $k_B$  — постоянная Больцмана).

Первое слагаемое дает вклад в энтропию, связанную с подвижностью молекул растворителя, второе связано с перемещением молекул полимера, третье характеризует взаимодействие полимер — растворитель,  $m$  — отношение длины цепи полимера к размеру молекулы растворителя.

В работах [6, 12] был предложен способ представления свободной энергии смешения в виде ряда по величине относительного исключенного объема  $\varepsilon$

$$\varepsilon = 2\chi - 1 = 2\varphi_0(1+\kappa), \quad (3)$$

где  $\chi$  — известный параметр Флори — Хаггинса;  $\varphi_0$  — критическая концентрация, равная  $1/(1+\sqrt{m})$ . Величина  $\kappa$  определяется

$$\varphi_0 \kappa = \frac{\chi_n}{T_{kp}} \left( 1 - \frac{T}{T_{kp}} \right), \quad (4)$$

где  $T_{kp}$  — критическая температура;  $\chi_n$  — энталпийная составляющая  $\chi$ , равная  $\chi_s + \frac{\chi_n}{T}$ ;  $\varepsilon, \kappa > 0$  — в плохом растворителе и гетерофазной области

составов;  $\varepsilon, \kappa < 0$  — в хорошем растворителе. Для определенности будем рассматривать систему:  $T > T_{kp}$ , «хороший» растворитель.

Подобный подход позволил в аналитическом виде представить решение для бинодали и спинодали растворов полимеров [6], а также смесей полимеров в растворе [12] и уточнить решения, полученные другими авторами<sup>1</sup> [10, 13].

Для спинодали  $\varphi_c$  были получены [6] соотношения (в окрестности критической точки)

$$\varphi_c' = \varphi_0 e^{-\sqrt{2}\kappa}, \quad \varphi_c'' = \varphi_0 e^{\sqrt{2}\kappa}, \quad (5)$$

где  $\varphi_c'$ ,  $\varphi_c''$  — левая и правая ветвь спинодали. Вдали от критической точки

<sup>1</sup> В работах [10, 13] было получено  $\varphi_c \sim T - T_{kp}$ , однако, как следует из формулы (5),  $\varphi_c \sim \sqrt{T - T_{kp}}$ , что лучше соответствует экспериментальным зависимостям [6, 14–16].

( $|\chi| > 1$ )  $\varphi_c'' = \frac{\epsilon}{1+\epsilon}$ , что совпадает с решением, полученным в работе [10].

Рассмотрим приведенную интенсивность рассеянного света [4]

$$R = \frac{I_p r^2}{I_0 V} = \frac{4\pi^2 v^2}{\lambda^4} \int \langle u(\mathbf{r}, t) u(\mathbf{r}_0, t) \rangle e^{ik(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} d\mathbf{r} = \frac{4\pi^2 v^2}{\lambda^4} a^3 S_k, \quad (6)$$

где  $I_p$ ,  $I_0$  — интенсивность рассеянного и падающего пучка света;  $r$  — расстояние;  $V$  — объем рассеивания;  $v$  — инкремент показателя преломления;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $\langle u(\mathbf{r}, t) u(\mathbf{r}_0, t) \rangle$  — коррелятор флюктуации (плотности или состава);  $k$  — волновой фактор;  $S_k$  — фурье-компоненты от коррелятора флюктуации плотности или состава.

Для сферической симметрии рассеивающей системы получаем соотношение Дебая [10, 14]

$$S_k = \varphi(1-\varphi) \frac{1}{a^3} \int \gamma(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = \varphi(1-\varphi) g_d, \quad (7)$$

где  $g_d$  — функция Дебая, характеризующая зависимость рассеянного света от  $k$ . Для низкомолекулярного вещества (растворителя)

$$g_{ds} = 1 - \frac{l^2 k^2}{3} + \dots, \quad (8)$$

где  $l$  — характерный размер, описывающий радиус действия межмолекулярных сил. Для гауссовых цепных макромолекул имеем

$$g_{dp} = mP(\theta) \approx m \left( 1 - \frac{R^2 k^2}{3} + \dots \right), \quad (9)$$

где  $P(\theta)$  — известная функция Дебая [4],  $R^2$  — средний квадрат радиуса инерции цепи.

Для растворов полимеров  $S_0$  ( $S_k$  при  $k=0$ ), характеризующее средний квадрат флюктуации состава, равно

$$\frac{1}{S_0} = \frac{a^2 f''}{k_B T} = \frac{1}{1-\varphi} + \frac{1}{m\varphi} - 2\chi = \frac{(\varphi-\varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0}{(1-\varphi)\varphi}, \quad (10)$$

где  $f'' = \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}$  (формула (2)). Необходимо заметить, что первое слагаемое

характеризует средний квадрат флюктуации концентрации растворителя, второе — полимера, третье — взаимодействие полимер — растворитель. В критических условиях, когда необходимо учитывать корреляцию флюктуации компонент, т. е. перейти от  $S_0$  к  $S_k$ , можно использовать подход де Жена, примененный для смесей полимеров [11]. Тогда получаем (введенных обозначениях)

$$\frac{1}{S_k} = \frac{1}{(1-\varphi)g_{ds}} + \frac{1}{\varphi g_{dp}} - 2\chi = \frac{(\varphi-\varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0}{(1-\varphi)\varphi} + \frac{k^2}{3} \left[ \frac{l^2}{1-\varphi} + \frac{R^2}{m\varphi} \right] \quad (11)$$

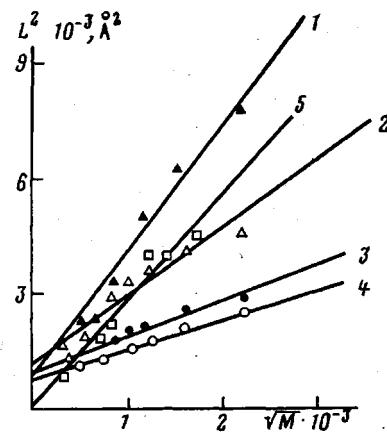
Соотношение (11) является более общим, чем полученное ранее. Оно отличается от соотношения Дебая наличием величины  $m\varphi$  в знаменателе у  $R^2$ , что объясняет определяемые экспериментально малые корреляционные размеры, и от выражения, полученного в работах [8, 9], наличием слагаемого с  $l$ , что также лучше соответствует экспериментальным данным [4].

Таким образом, приведенная интенсивность рассеянного света равна

$$R = H \frac{1-\varphi}{\frac{(\varphi-\varphi_0)^2}{\varphi} + \frac{2\chi_H}{T_{kp}} \left( \frac{T}{T_{kp}} - 1 \right) + \frac{k^2}{3} \left[ l^2 + (1-\varphi) \frac{R^2}{m\varphi} \right]}, \quad (12)$$

где  $H$  — константа.

Зависимость корреляционных размеров от ММ для растворов полинафтилметакрилата в толуоле (1), тетралине (2), фенилэтиловом (3) и бензиловом (4) спиртах и полибутилметакрилата в изопропаноле (5) по данным работы [4]



Вдали от критической точки и при достаточно малых концентрациях ( $\phi < \phi_0$ )

$$R = H \frac{m\phi}{1 + (k^2 R^2)/3}, \quad (12a)$$

т. е. получаем известное соотношение для разбавленных однородных растворов. При критической концентрации

$$R = H \frac{\frac{1-\phi_0}{\chi_H} \frac{T-T_{kp}}{T_{kp}} + \frac{k^2}{3} \left( l^2 + \frac{R^2}{m} \right)}{\frac{k^2}{3} \left[ l^2 + (1-\phi) \frac{aA}{6} \right]} \quad (12b)$$

При  $\phi \rightarrow 1$  имеем

$$R = H \frac{\frac{1-\phi}{\phi + \frac{k^2}{3} \left[ l^2 + (1-\phi) \frac{aA}{6} \right]}}{\frac{1-\phi}{\phi + \frac{k^2}{3} \left[ l^2 + (1-\phi) \frac{aA}{6} \right]}}, \quad (12b)$$

и асимметрия рассеянного света определяется величинами  $a$  и  $A$  ( $A$  — сегмент Куна).

Таким образом, удалось получить соотношение (12), единым образом описывающее рассеяние света как выше критической температуры, так и вблизи нее, в области как малых, так и больших концентраций. Это свидетельствует о широкой применимости формулы (11). Экспериментально определенные радиусы корреляции

$$l^2 = \frac{l^2}{1-\phi} + \frac{R^2}{m\phi} \cong l^2 + \frac{aA}{6\phi_0}, \quad (13)$$

где  $\phi_0 \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$ . Поэтому зависимости  $L$  от  $M$  должны выражаться прямыми

в координатах  $L^2$  от  $\sqrt{M}$ , что соответствует действительности (рисунок). В ранее предложенных координатах  $L^2 \sim M$  наблюдали криволинейные зависимости. Расчет и анализ величин  $a$  и  $A$  не входит в нашу задачу, однако наклон прямых на рисунке соответствует ожидаемым размерам  $a$  и  $A$  (0,7–3,5 – экспериментальные значения, 1–5 – расчетные).

Оценим величину  $g$  в соотношении (1). Из формулы (1) следует, что

$$\frac{1}{S_k} = \frac{a^3 f''}{k_B T} + 2gk^2 \frac{a^3}{k_B T} \quad (14)$$

(известное соотношение Орштейна – Зернике). Сопоставляя формулы (14)

и (11), получаем

$$g = \frac{k_B T}{6a^3} \left( \frac{l^2}{1-\varphi} + \frac{R^2}{m\varphi} \right) = \frac{k_B T}{a^3} \frac{L^2}{6} \quad (15)$$

**Растворы полимеров вблизи спинодальной кривой.** Вблизи спинодальной кривой наблюдается интенсивный процесс образования флюктуаций концентрации. Обычно рассматривается разложение  $\delta f$  в ряд по флюктуациям состава

$$\delta f = \frac{f^{II}}{u^2} + \frac{f^{III}}{u^3} + \frac{f^{IV}}{u^4} + \dots, \quad (16)$$

где  $f^i = \frac{\partial^i f}{\partial \varphi^i}$ . Используя выражение (2), получаем<sup>2</sup>

$$\frac{a^3 f''}{k_B T} \cong \frac{(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0}{\varphi(1-\varphi)} \quad (17)$$

$$\frac{a^3 f^{III}}{k_B T} \cong \frac{2(\varphi - \varphi_0)}{\varphi} \quad (18)$$

$$\frac{a^3 f^{IV}}{k_B T} \cong 2 \frac{\varphi_0^2}{\varphi^3} \quad (19)$$

Из полученных соотношений видно, что  $f^{III}$  равна нулю при критической концентрации ( $\varphi = \varphi_0$ ), а  $f^{IV} > 0$  и  $f^{IV} \sim \sqrt{m}$ . Другими словами, для растворов полимеров имеем соотношение для  $\delta f$ , подробно исследованное в общем виде Ландау [1–3].

С учетом проведенных расчетов уравнение (1) для растворов полимеров вблизи спинодали будет иметь вид

$$\delta F = \frac{k_B T}{a^3} \int \left\{ \frac{(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0}{2\varphi(1-\varphi)} u^2 + \frac{u^4}{12\varphi_0} + \frac{L^2}{6} (\nabla u)^2 \right\} dV \quad (20)$$

В однофазной области ( $\chi < 0$ ) флюктуации концентрации малы, можно пренебречь слагаемым с  $u^4$ . В этом случае получаем классическое решение Ориштейна – Зернике (формула (12)) с корреляционной функцией

$$G(r) = \frac{3a^3}{4\pi L^2 r} e^{-r/r_c}, \quad (21)$$

где радиус корреляции

$$r_c^2 = \frac{L^2 \varphi (1-\varphi)}{3[(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0]} \quad (22)$$

Видно, что в критической точке и на спинодали  $r_c \rightarrow \infty$ .

Радиус инерции  $R_c$ , рассчитанный при заданной корреляционной функции, составляет

$$R_c^2 = \frac{L^2 \varphi (1-\varphi)}{(\varphi - \varphi_0)^2 - 2\chi\varphi\varphi_0} \quad (23)$$

При критической концентрации  $R_{c0}^2 = \frac{L^2(1-\varphi_0)T_{kp}^2}{2\chi_H(T-T_{kp})}$  при  $\varphi \ll \varphi_0$   $R_c^2 = L^2 m \varphi (1-\varphi) \cong R^2$ , т. е. получили единое соотношение, описывающее область как «хорошего» растворителя, так и критическую точку.

<sup>2</sup> Формулы (17)–(19) специально даются не при  $\varphi = \varphi_0$ , так как соотношения подобного рода могут быть использованы при анализе реологических и диффузионных данных.

Рассмотрим двухфазную область ( $\kappa > 0$ ) и  $\varphi = \varphi_0$ . Из условия минимума  $\delta f(u)$  получаем максимальное значение флуктуации концентрации  $u_m$

$$u_m^2 = \frac{6\kappa\varphi_0^2}{1-\varphi_0} \quad (24)$$

Поскольку равновесная концентрация после фазового разделения есть концентрация бинодали  $\varphi_b$ , то из выражения (24) получаем

$$\varphi_b = \varphi_0 (1 \pm \sqrt{6\kappa}), \quad (25)$$

что с точностью до 10% совпадает с соотношением для  $\varphi_b$ , полученное ранее [6] другим способом.

Из простейшей теории спинодального разделения Кана [5] известно, что размер зерна  $\Lambda$  новой фазы

$$\Lambda^2 = \frac{\pi^2 L^2 (1-\varphi_c)}{3\kappa\varphi_0} = \frac{2\pi^2}{3} |R_c|^2, \quad (26)$$

т. е.  $\Lambda \sim 2,56|R_c|$ , где  $R_c$  вычисляются по формуле (22) или (23) с заданным значением  $\kappa$ . При  $\varphi = \varphi_0$   $\Lambda$  зависит в основном от параметра  $\kappa$ , пропорционального  $T_{kp} - T$ . При  $\varphi \neq \varphi_0$  величина  $\Lambda$  при той же температуре больше величины  $\Lambda$  при  $\varphi = \varphi_0$ , т. е. при перемещении вдоль оси  $\varphi$  при удалении от  $\varphi_0$   $\Lambda$  растет. Таким образом, полученное соотношение позволяет предсказать величины  $\Lambda$  и при  $\varphi \neq \varphi_0$ .

Чтобы оценить форму границы между ячейками фаз, рассмотрим уравнения Эйлера для подынтегрального выражения  $I$  в соотношении (20)

$$I_u' - \frac{\partial}{\partial r} I_{vu}' = 0 \quad (27)$$

Для рассматриваемого случая имеем

$$\frac{-2\kappa\varphi_0}{1-\varphi_0} u + \frac{u^3}{3\varphi_0} - \frac{L^2}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = 0 \quad (28)$$

С введением новой переменной  $y = u/u_m$  и  $d^2 = 2u_m^2/\varphi_0 L^2$  решение этого нелинейного уравнения  $y'' = -\frac{d^2}{2} y(1-y^2)$  будет иметь вид (см. также [17])

$$y = \frac{u}{u_m} = \frac{e^{dr}-1}{e^{dr}+1} \quad (29)$$

При этом решение для  $y$  выбрано так, чтобы начало координат давало точку  $u=0$ , т. е. границу между ячейками новых фаз. Толщина переходного слоя  $Z = 2u_m \left| \frac{\partial u}{\partial r} \right|_0$  может быть выражена в виде

$$Z = \frac{4}{d} = \frac{2}{\pi} \Lambda, \quad (30)$$

т. е. переходные слои составляют ~65% от размера ячеек. Как этот результат, так и формула (29) говорят о размытости границ между фазами, образованными при спинодальном разделении. Этот результат заставляет с большой осторожностью относиться к величинам коэффициентов диффузии, определяемым по фронту изменения концентрации на границе двух фаз.

Таким образом, предложенные соотношения для  $S_k$ ,  $R_0^2$ ,  $\varphi_b$ ,  $y$ ,  $\Lambda$ ,  $Z$  позволяют проследить их возможные изменения при вариации не только температуры, но и исходной концентрации раствора, а также позволяют единным образом описать свойства растворов как в хороших растворителях в окрестностях спинодали, так и в гетерофазной области под спинодалью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
2. Либшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
3. Погашинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
4. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 350 с.
5. Cahn J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
6. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 493.
7. Debye P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 2, p. 680; 1960, v. 33, № 5, p. 1746.
8. Vrij A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, v. 44, № 1, p. 69.
9. Vrij A., van der Esker J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 727.
10. De Gennes P. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 9, p. 4756.
11. Де Жен Р. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 312 с.
12. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 25, № 5, с. 951.
13. Dayantis I. Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1107.
14. Cordon M., Torhington I. Ferroelectr., 1980, v. 30, № 1-4, p. 237.
15. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 2, p. 6685; Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1980, v. 23, № 1, p. 11.
16. Debye P. J. Appl. Phys., 1944, v. 15, № 2, p. 338; 1949, v. 20, № 4, p. 518.
17. Cahn J., Hillard J. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 2, p. 258.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
14.V.1984

## ON SOME PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS NEAR THE SPINODAL

Budtov V. P.

### Summary

The equation for the thermodynamic potential of the heterogeneous solution of polymers is derived basing on the general approach to the system with the fluctuations of concentration. The method of calculation of Gibbs free energy proposed earlier is used. The expressions for the intensity of scattered light (critical opalescence), radii of gyration of the characteristic formations, concentration of binodal, interfaces are defined more precisely. The obtained relations can be used not only in the critical point, but also in the field both of homogeneous and heterogeneous compositions of the system.