

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛОЕНИЯ

Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В., Липатов Ю. С.,
Булавин Л. А., Кленко В. В.

Исследована форма кривой сосуществования системы ПС — дейтероциклогексан вблизи критической точки расслоения. Получены значения критических индексов параметра порядка и диаметра кривой сосуществования, свидетельствующие о принадлежности указанной системы к классу универсальности модели Изинга. В непосредственной близости к критической точке в исследуемом растворе наблюдали гравитационный эффект.

Критические явления, проявляющиеся в сингулярном поведении термодинамических свойств различных систем вблизи точек фазовых переходов и критических точек — следствие аномального роста флуктуаций параметра порядка. При этом в критической области особенности межмолекулярного взаимодействия оказываются несущественными. Согласно гипотезе универсальности критических явлений [1], системы, принадлежащие к одному классу универсальности, должны обладать идентичным набором критических показателей, а их поведение описываться аналогичными уравнениями состояния. К настоящему времени установлена «универсальность» поведения индивидуальных жидкостей и их смесей вблизи критической точки парообразования [2], а также растворов низкомолекулярных жидкостей вблизи критической температуры расслоения [3]. Интересным, однако почти неизученным¹ с точки зрения универсальности, объектом являются растворы полимеров, ММ компонентов которых могут отличаться в десятки тысяч раз.

В настоящей работе изучена температурная зависимость параметра порядка вдоль кривой сосуществования системы ПС — дейтероциклогексан (ДЦГ) вблизи критической температуры расслоения. В качестве параметра порядка использована концентрация ПС в мольных отношениях. Цель работы — исследование универсальности критического показателя кривой сосуществования системы ПС — ДЦГ, а также характера предсказываемой современной теорией критических явлений (скейлингом) сингулярности диаметра кривой сосуществования указанной системы. Для решения поставленной задачи разработана методика определения концентрации компонентов бинарных жидких растворов с помощью пропускания медленных нейтронов. Использование указанной методики при исследованиях критических явлений позволяет не прибегать к малообоснованному с теоретической точки зрения приближению аддитивности рефракций [7] компонентов растворов в критической области, используемому при интерпретации рефрактометрических данных, а также проводить измерения концентрации вдоль кривой сосуществования с учетом «гравитационного эффекта» (макроскопических пространственных гра-

¹ Экспериментальные исследования критических явлений расслоения в растворах полимеров крайне немногочисленны. Нам известны только три работы [4–6], в которых с помощью дифференциального рефрактометра изучена температурная зависимость концентрации компонентов растворов полимеров в критической области и определены значения соответствующих критических индексов.

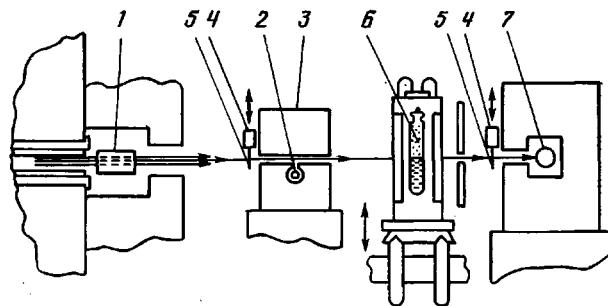


Рис. 1. Геометрическая схема эксперимента. Пояснения в тексте

дентов плотности и концентрации, которые могут возникать [8] под действием гравитации вследствие аномального роста осмотической сжимаемости раствора при приближении к критической точке).

В качестве объекта исследования нами выбран раствор ПС в ДЦГ при критическом мольном отношении ПС $x^{kp}=0,0757$ [9]. Для приготовления исследуемого раствора использован ПС («Pressure Chemical Company») с параметрами $M_w=2,33 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \approx 1,06$, определенными на жидкостном хроматографе «Du Pont Series 88 000», а также ДЦГ (ВО «Изотоп») с весовой долей основного вещества 99,7% и степенью дегидрирования 99,3% (паспортные данные на вещество). Узкое ММР-полимера позволяет рассматривать данную систему в качестве бинарной.

Температурная зависимость концентрации ПС в сосуществующих фазах раствора 7,57% ПС + ДЦГ исследована в интервале приведенных температур $\tau=(T-T^{kp})/(T^{kp} \cdot 3 \cdot 10^{-5} < |\tau| < 9 \cdot 10^{-3}$. Для учета гравитационного эффекта при каждой фиксированной температуре проводили измерения концентрации как функции высоты. Концентрация ПС определяли путем сравнения пропускания медленных нейтронов со существующими фазами раствора и пропускания чистого ДЦГ по разработанной нами методике, подробно описанной в работе [9]. Геометрическая схема эксперимента представлена на рис. 1. От реактора пучок нейтронов попадал на монохроматор 1, находящийся в биологической защите. В качестве монохроматора использован монокристалл Pb, выделявший поток нейтронов с длиной волны 1,5 Å. При помощи системы коллиматоров 3 формировался узкий по вертикали (0,5 мм) пучок нейтронов, который попадал на образец 6, находящийся в контейнере-термостате. Прошедший сквозь образец пучок нейтронов регистрировали детектором 7. Интенсивность падающего на образец потока нейтронов I_0 контролировали монитором 2. Для определения фона детектора и фона монитора двигатели 4 перекрывали прямой пучок нейтронов кадмиевыми шторками 5. Контейнер-термостат с тонкостенной алюминиевой кюветой, заполненной исследуемым раствором, располагался на подъемнике, позволяющем перемещать его по высоте с минимальным шагом 0,01 мм.

Температуру образца поддерживали постоянной двуступенчатой системой терmostатирования с погрешностью ± 3 мК в течение 1 сут. Измерения температуры проводили при помощи платинового термометра сопротивления и потенциометра Р-363. Температурный градиент по высоте столба жидкости в кювете ~8 мм фиксировали шестнадцатиспайной медью-константановой термопарой; он не превышал 10^{-4} град/м. Интенсивность I прошедшего сквозь образец пучка нейтронов составляла 10^6 мин $^{-1}$, что обеспечило определение пропускания P со статистической погрешностью 0,1% в течение времени экспозиции 5 мин для каждой точки по высоте.

Экспериментальную установку калибровали с помощью растворов ПС – ДЦГ с известной концентрацией компонентов. При этом $\lg P$ прямо пропорционален мольному отношению ПС в растворе [9]. Значительный контраст полных сечений σ взаимодействия нейтронов с молекулами ПС и ДЦГ ($\sigma_1/\sigma_2 \approx 7$ [10]) обеспечил абсолютную погрешность определения концентрации ПС $\Delta x = 1,4 \cdot 10^{-3}$ для внутренней толщины кюветы 4 мм. В ходе эксперимента определяли изотермы высотной зависимости пропускания раствора (рис. 2). Время терmostатирования кюветы, необходимое для получения равновесного распределения концентрации (а следовательно, и пропускания), изменялось от ~12 ч при $T \ll T^{kp}$ до ~60 ч при $T \approx T^{kp}$. Считали, что равновесное распределение концентрации по высоте достигнуто, если результаты повторных измерений профиля пропускания, проводимых с интервалом 3–5 ч, в пределах случайных погрешностей совпадали с результатами предыдущих измерений.

Близи критической температуры расслоения ($T^{kp}-T \leq 0,15$ К) наблюдается высотное распределение пропускания (а следовательно, и концентрации) нейтронов исследуемым раствором (рис. 2). Критическую температуру расслоения определяли по исчезновению скачка в пропускании нейтронов сосуществующими фазами, она составляла $T^{kp}=301,10 \pm 0,01$ К. В температурной области, в которой эффекты пространственной неоднородности концентрации существенны, концентрацию ПС в сосуществующих фазах рассчитывали из данных по пропусканию нейтронов слоями раствора, непосредственно примыкающими к мениску.

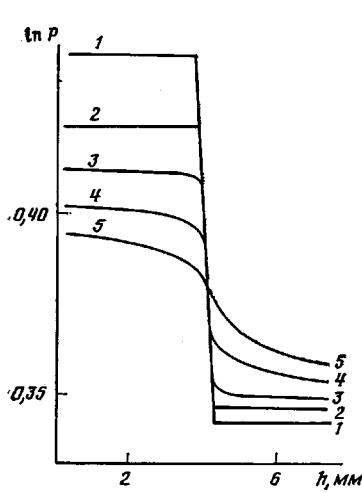


Рис. 2

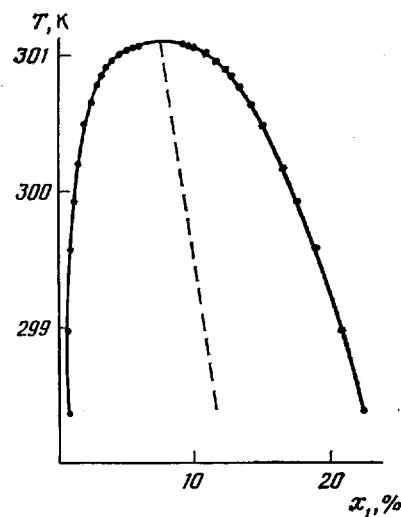


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость пропускания раствора ПС – ДЦГ от высоты h при $298,381$ (1); $300,020$ (2); $300,511$ (3); $300,950$ (4); $301,074$ К (5)

Рис. 3. Кривая сосуществования фаз в системе ПС – ДЦГ

Температурная зависимость концентрации ПС на кривой сосуществования исследуемого раствора представлена на рис. 3.

В исследованном интервале температур полученные зависимости $x=x(T)$ обработаны по скейлинговым соотношениям [3] для параметра порядка

$$(x^+ - x^-)/2x^{kp} = B|\tau|^\beta \quad (1)$$

и диаметра кривой сосуществования

$$(x^+ + x^-)/2x^{kp} = 1 + B_1|\tau|^{\beta_1}, \quad (2)$$

где x^\pm – концентрация ПС в сосуществующих фазах раствора, одна из которых обогащена ПС (+), а другая ДЦГ (-). Обработка полученных данных методом наименьших квадратов по формулам (1), (2) позволила определить значения критических показателей и амплитуд $\beta = -0,330 \pm 0,009$, $B = 6,8 \pm 0,4$; $\beta_1 = 0,9 \pm 0,1$, $B_1 = 36 \pm 6$. Анализ остатков указал на отсутствие систематических отклонений расчета от эксперимента в пределах экспериментальных погрешностей.

Полученное значение критического показателя β кривой сосуществования исследуемой системы согласуется с соответствующими индексами $\beta = 0,320$; $\beta = 0,337$ [11], рассчитанными методом ренормализационной группы в рамках модели Изинга, и в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с величиной $\beta = 0,327 \pm 0,004$, найденной для раствора ПС в циклогексане с помощью рефрактометрического метода [4].

Таким образом, полученный результат свидетельствует о принадлежности исследуемой системы к классу универсальности модели Изинга. Обнаруженная расходимость температурной зависимости диаметра кривой сосуществования раствора ПС – ДЦГ с критическим показателем $\beta_1 = 0,9$ подтверждает результаты модельных расчетов [12], предсказывающих наличие сингулярности в поведении диаметра в критической области. Полученное нами значение β_1 в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с теоретическим $\beta_1 = 1 - \alpha$, где $\alpha = 1/8$ [1] – критический показатель теплоемкости.

В настоящей работе впервые наблюдали гравитационный эффект вблизи критической точки расслоения системы полимер – растворитель. Следует отметить, что результаты экспериментальных исследований гравитационного эффекта вблизи критической точки жидкость – жидкость

противоречивы. Сообщалось как о полной изотропности бинарных жидкоких растворов [4–6, 13, 14], так и о наличии вертикальных градиентов плотности и концентрации в критической области расслоения [15, 16]. Наши данные свидетельствуют о наличии гравитационного эффекта в растворе ПС – ДЦГ в довольно широкой окрестности критической температуры ($|\tau_r| \leq 5 \cdot 10^{-4}$). Теоретическая оценка температурного интервала $|\tau_r|$ реализации гравитационного эффекта в исследуемом растворе может быть проведена с помощью соотношения [16]

$$|\tau_r| \approx \left[\frac{A}{4B} \frac{sgH}{x^{kp}(1-x^{kp})kT^{kp}} \right]^{1/(\beta+\gamma)}, \quad (3)$$

где A и B – соответственно амплитуды в скейлинговых соотношениях для температурной зависимости теплоемкости и параметра порядка; s – безразмерный коэффициент седиментации [3, 17]; g – ускорение силы тяжести; k – постоянная Больцмана; H – высота столба жидкости в кювете; β и γ – соответственно критический индекс кривой сосуществования и критической изохоры. Подстановка в выражение (3) экспериментальных значений h , x^{kp} , T^{kp} , β , B , $s \approx 25$ [9], а также теоретических значений для трехмерной модели Изинга $\gamma = 5/4$ [1], $A \approx 1$ [16] дает $|\tau_r| \approx \approx 4 \cdot 10^{-4}$, что хорошо согласуется с полученными данными. Отсутствие гравитационного эффекта в системе полимер – растворитель, о котором сообщалось в работах [4–6], по нашему мнению, связано со спецификой проведения эксперимента (исследуемые растворы тщательно перемешивали в однофазной области при $T > T^{kp}$, затем температуру резко понижали до заданной $T < T^{kp}$), а также с недостаточными временами наблюдения за системой, не превышавшими нескольких часов.

В работах [17, 18] высказано предположение о том, что образование градиентов концентрации в критической области расслоения происходит как вследствие диффузии, так и вследствие седиментации. Крайне резкое замедление диффузии [19], характерное для системы полимер – растворитель в критической области, наряду с возможностью свободного перемещения макромолекул относительно друг друга ввиду отсутствия эффектов зацеплений при $x = x^{kp}$ и $T = T^{kp}$ [20] позволяет сделать вывод о седиментационном механизме образования гравитационного эффекта в растворе ПС – ДЦГ при приближении к критической точке расслоения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов М. А. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. № 2. С. 249.
2. Булавин Л. А., Мельниченко Ю. Б. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 89. № 3. С. 884.
3. Kumar A., Krishnamurthy H. R., Gopal E. S. R. // Phys. Repts. 1983. V. 98. № 2. P. 57.
4. Nakata N., Kuwahara N., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 11. P. 4278.
5. Nakata N., Dobashi T. // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. № 6. P. 2683.
6. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 12. P. 6685.
7. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 80. № 2. P. 948.
8. Mistura L. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 1. P. 2375.
9. Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В., Булавин Л. А., Иванецкий П. Г., Клепко В. В. Критические явления расслоения в системе полистирол – дейтероциклогексан. Метод пропускания медленных нейтронов: Препринт КИЯИ 86-3. Киев. 1986. С. 18.
10. Таблицы физических величин/Под ред. Кикоина К. И. М., 1976. С. 905.
11. Greer S. C. // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. № 5. P. 1770.
12. Mermin N. D. // Phys. Rev. Letters. 1971. V. 26. № 4. P. 169.
13. Murray F. L., Mason S. G. // Canad. J. Chem. 1958. V. 36. № 1. P. 415.
14. Благой Ю. П. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. № 5. С. 255.
15. Алексин А. Д., Барков М. Г., Кулешова Н. П. // Укр. физ. журн. 1983. Т. 28. № 1. С. 68.
16. Jasnow D. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. № 1. P. 355.
17. Dickinson E., Knobler C. M., Schumaker V. N., Scott R. L. // Phys. Rev. Letters. 1975. V. 34. № 4. P. 180.
18. Block E., Dickinson E., Knobler C. M., Schumaker V. N., Scott R. L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 8. P. 3786.

19. Hohenberg P. C., Halperin B. I. // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. № 3. P. 435.
20. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.II.1986

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

FEATURES OF BEHAVIOUR OF THE POLYMER-SOLVENT SYSTEM
NEAR THE CRITICAL PLY SEPARATION POINT

Mel'nicenko Yu. B., Shilov V. V., Lipatov Yu. S.,
Bulavin L. A., Klepko V. V.

S u m m a r y

The shape of the curve of existence of the PS – deuterocyclohexane system near the critical ply separation point has been studied. The values of critical indexes of the order parameter and curve diameter have been obtained pointing out that this system belongs to the universality class of the Ising model. Immediately near the critical point in solution under study the gravitation effect is observed.