

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЫБОР ОБОБЩЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ В РАСТВОРАХ

Будтов В. П., Будтова Т. В., Манучаров Ю. С.,
Манучарова С. А.

Анализируются теоретические и экспериментальные соотношения, описывающие зависимость бинодали от ММ и температуры вблизи критической точки для растворов гибкоцепных ВМС, олигомеров и низкомолекулярных веществ. Предлагаются обобщенные координаты, с помощью которых указанные кривые описываются фактически одним и тем же соотношением. Рассмотрены области применимости теории среднего поля, флюктуационной теории; приведены выражения для критерия Гинзбурга, радиуса корреляции.

Фазовое разделение имеет большое значение в формировании свойств многих систем, в том числе и в смесях полимеров [1–3]. Особый интерес представляет исследование и описание граничных кривых — спинодалей и бинодалей. Существующие теории Флори — Хаггинса и Пригожина — Флори — Паттерсона позволяют рассчитать эти кривые. При этом существенно, что необходимо задавать *a priori* некоторые параметры, например термодинамический параметр χ , его концентрационную и температурную зависимость. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов показало, что экспериментальные кривые для бинодали и спинодали более погодные, чем ожидали из расчетов. Предполагали, что это обстоятельство связано как раз с учетом концентрационной зависимости (и довольно-таки существенной) параметра χ . В то же время прямые исследования зависимости χ от объемной концентрации φ свидетельствовали о малой зависимости χ от φ (например, [4]). Применение теории скейлинга к полимерным системам [5] свидетельствует о глубокой аналогии фазовых переходов в низко- и высокомолекулярных объектах, в частности, о существенном влиянии флюктуаций на форму кривой фазового разделения.

В работе сопоставлены теория среднего поля и флюктуационная теория для бинодалей и спинодалей, анализируются экспериментальные данные как для низкомолекулярных, так и высокомолекулярных систем. В результате проведенного исследования предлагается обобщенное представление фазовой диаграммы для веществ любой ММ.

Для представления кривой фазового равновесия в обобщенном виде необходимо выбрать такое сочетание параметров, чтобы в этих координатах эта кривая не зависела от конкретных значений ММ, критических температур T_c . Рассмотрим основные теоретические соотношения.

Существующие теории термодинамики растворов и смесей полимеров являются теориями среднего поля, когда взаимодействия между частицами системы учитываются усредненным образом и не анализируется влияние флюктуаций на форму кривой фазового разделения [6, 7]. Однако в этих теориях явным образом видно влияние основных параметров, таких как φ , M , T и т. п. Кроме того, для спинодали и бинодали получены [8] удобные аналитические соотношения, которые позволяют установить необходимые корреляции.

Критическая концентрация и критическая температура равны

$$\varphi_c = \frac{1}{\sqrt{M} + 1} \approx \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (1)$$

$$\frac{\theta}{T_c} = 1 + \frac{2}{\psi} \left(\frac{1}{\sqrt{m}} + \frac{1}{2m} \right) \approx 1 + \frac{2\phi_c}{\psi}, \quad (2)$$

где m — отношение мольных объемов компонент (для ВМС $m \gg 1$); θ — критическая температура при $m \rightarrow \infty$; ψ — энтропийный параметр, в простейшем случае равный 0,5 ($\psi=0,5$ отвечает комбинаторной составляющей энтропии). В случае сильных энергетических взаимодействий (дипольных молекул, водородных связей) ψ отличается от 0,5. Это особенно существенно для низкомолекулярных систем.¹

Введем величину δ . Она составит¹

$$\delta = \frac{\psi}{2\phi_c} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \approx \frac{\psi \sqrt{m}}{2} \tau, \quad (3)$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$. Используя основные соотношения термодинамики Флори — Хаггинса, для спинодалей было получено [8] (для $\delta < 1$)

$$\phi_+ = \phi_c e^{\sqrt{2}\delta}, \quad \phi_- = \phi_c e^{-\sqrt{2}\delta}, \quad (4)$$

где ϕ_+ и ϕ_- — правая и левая ветви спинодали. Эти соотношения приводят к классическому результату теории среднего поля [6, 7]: $\phi \sim \sqrt{\tau}$. В области больших δ ($\delta > 1$) получаем

$$\phi_+ = \frac{2\phi_c(1+\delta)}{1+2\phi_c(1+\delta)}, \quad \phi_- = \frac{\phi_c}{2(1+\delta)} \quad (5)$$

Для бинодалей (ϕ'_+ , ϕ'_-) получены аналогичные результаты [8], только вместо δ в формулы (4) и (5) надо подставить $\delta' = 3,5\delta$ (другой метод расчета дает $\delta' = 3\delta$ [10]).

Параметром порядка в бинарных системах является разность концентраций правой и левой кривой для бинодали: $\Delta\phi = \phi'_+ - \phi'_-$. Используя соотношения (4), (5), получаем для $\Delta\phi$

$$\Delta\phi/\phi_c = 2\sqrt{7,04}\delta \quad \text{при } \delta < 1 \quad (6a)$$

$$\Delta\phi/\phi_c = \frac{1,5(1+5,878)}{1+1,33\phi_c(1+1,178)} \quad \text{при } \delta \geq 1 \quad (6b)$$

С учетом соотношения (3) видно, что $\Delta\phi/\phi_c$ должна быть функцией $m^{0,25}\tau^{0,5}$, а $\Delta\phi \sim \tau^{0,5}m^{-0,25}$.

Хорошо известно, что вблизи критической точки для описания кривой сосуществования используется теория скейлинга, в рамках которой уравнение кривой сосуществования имеет вид

$$\Delta\phi = d\tau^\beta, \quad (7)$$

где $\beta \approx 1/3$ [5—7]. В работе [11] было показано, что в соответствии с теорией скейлинга $\Delta\phi$ является функцией $(\tau/m)^{0,33}$.

Для построения обобщенной кривой фазового разделения разумно рассмотреть координаты: $\Delta\phi/\phi_c \sim m^{\gamma}\tau^\beta$, где γ — параметр. Тогда теория среднего поля дает

$$\Delta\phi/\phi_c \sim (\tau\sqrt{m})^{0,5}, \quad (8)$$

а в области больших значений параметра $\tau\sqrt{m}$ соотношение для $\Delta\phi/\phi_c$ не будет функцией только этого параметра (формула (6b)).

Для флуктуационной теории

$$\Delta\phi/\phi_c \sim (m\tau)^{0,33} \quad (9)$$

Критическая величина τ_c , разграничитывающая области применения флуктуационной теории и теории среднего поля фазового разделения, определяется параметром Гинзбурга G [7]

$$\tau_c = G = \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{K}{\Delta C r_0^3} \right)^2, \quad (10)$$

¹ Более полная зависимость δ от T рассмотрена в работе [9].

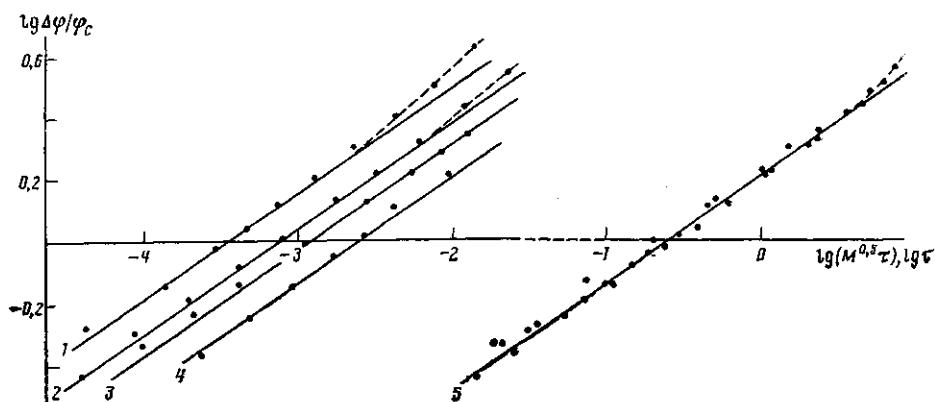


Рис. 1. Зависимости $\lg\Delta\varphi/\varphi_c$ от $\lg\tau$ (1–4) и от $\lg(\tau M^{0.5})$ (5) для растворов ПС в МЦГ. Для исследованных образцов $M \cdot 10^{-4} = 72$ (1); 11 (2); 3,5 (3) и 1 (4)

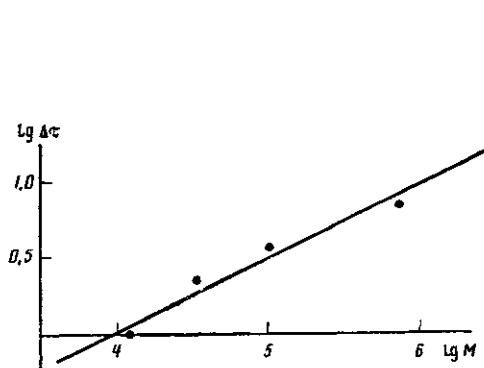


Рис. 2

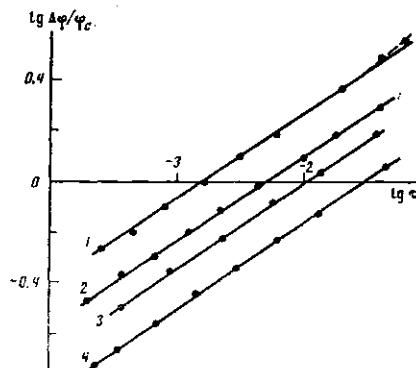


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg\Delta\tau$ от $\lg M$ для растворов ПС в МЦГ

Рис. 3. Зависимость $\lg\Delta\varphi/\varphi_c$ от $\lg\tau$ для растворов ПЭГ с $M=2 \cdot 10^4$ (1) и $3 \cdot 10^3$ (2) в *втор*-бутилбензоле; с $M=1 \cdot 10^3$ в псевдодокумоле (3) и с $M=4 \cdot 10^2$ в ксиоле (4)

где ΔC – скачок теплоемкости; r_0 – радиус корреляции флюктуаций вдали от критической точки ($\tau \approx 1$).

Для анализа зависимости $\Delta\varphi$ от $T-T_c$ и t были использованы экспериментальные данные для растворов ПС в метилциклогексане (МЦГ) [12] и циклогексане (ЦГ) [13], и растворов ПЭГ в алкилзамещенных производных бензола [14], а также для раствора нитробензола в гексане, гептане, гексане в метаноле [15, 16].

На рис. 1 приведены зависимости $\Delta\varphi/\varphi_c$ от τ для растворов ПС в МЦГ. Величины $\lg\tau$ лежат в интервале $-(4,5-1,5)$. В области малых значений τ критический показатель $\beta \approx 0,33$. При высоких ММ в области $\tau > 10^{-3}$ наблюдается отклонение кривой сосуществования от простого скейлингова закона.

На рис. 2 приведены зависимости $\lg\Delta\tau$ от $\lg M$ для растворов ПС. Здесь $\Delta\tau$ – сдвиг по τ между прямыми на рис. 1, отсчитываемый от значения τ при $M=1,02 \cdot 10^{14}$ и при $\Delta\varphi/\varphi_c \sim 1$. Величина наклона $d(\lg\Delta\tau)/d(\lg M)$ равна 0,5 в соответствии с формулой (8). Это значение противоречит теоретическим результатам [11], приводящим к формуле (9). На рис. 1 представлены зависимости $\lg\Delta\varphi/\varphi_c$ от $\lg(M^{0.5}\tau)$ для фракций ПС в МЦГ. Из графика следует, что существует обобщенная зависимость $\Delta\varphi/\varphi_c$ от $M^{0.5}\tau$ для растворов одного полимера разных ММ.

На рис. 3 представлены данные для растворов ПЭГ в различных растворителях, исследованных в работе [14], в том числе и для олигомеров. Критический индекс β для всех растворов находится в пределах $0,34 \pm 0,01$. Общий интервал по $\lg\tau$ при $\lg\Delta\varphi/\varphi_c=0$ составляет $\sim(3,2-4,5)$. Для рас-

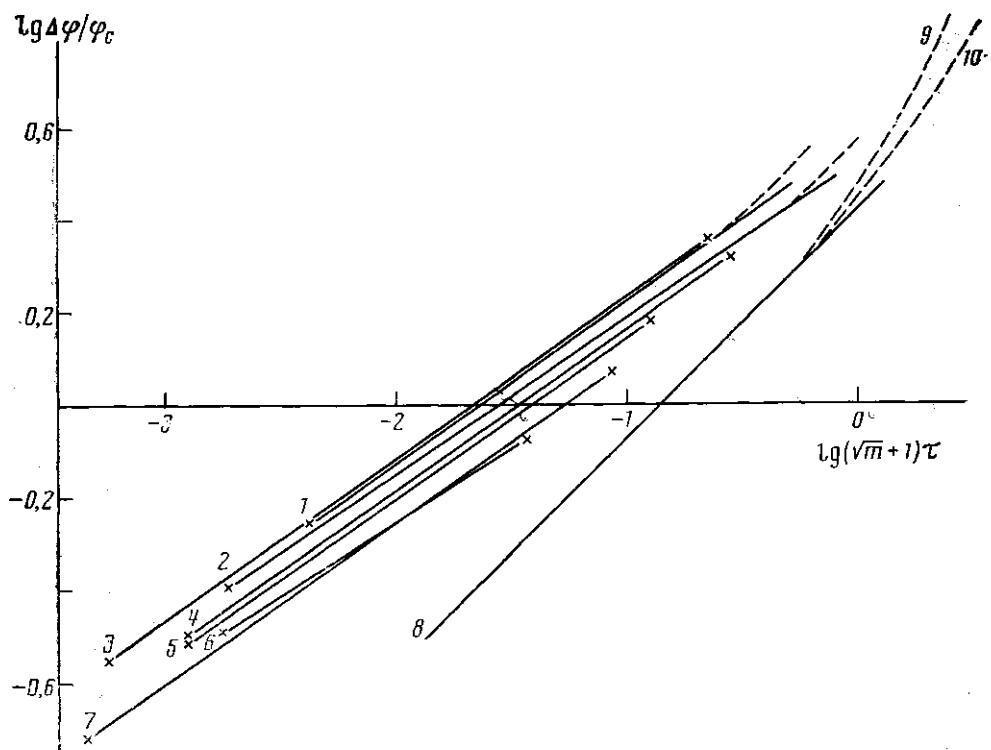


Рис. 4. Зависимость $\lg \Delta\phi/\phi_c$ от $\lg(\sqrt{m} + 1)\tau$ для растворов ПЭГ с $M=2 \cdot 10^4$ (1); ПС в МЦГ (2); ПС в ЦГ (3); ПЭГ с $M=3 \cdot 10^3$ (совпадает с фазовой диаграммой нитробензол – гептан [16]) (4); ПЭГ с $M=10^3$ (совпадает с фазовой диаграммой нитробензол – гексан) (5); *n*-гексан – метанол [15] (6); ПЭГ с $M=4 \cdot 10^2$ (7). Теоретические кривые, рассчитанные по теории среднего поля по формулам (6а) (8) и (6б) (9, 10) для $M \rightarrow \infty$ (9) и $M=10^2$ (10). Крестиками обозначены области измерений фазовой диаграммы для каждого раствора

твра ПЭГ-20 000 в области $\tau > 10^{-2}$ наблюдается некоторое отклонение от прямой. Анализ этих данных показывает, что $d(\lg \tau)/d(\lg M) \sim 0,6$, что также противоречит теоретическим результатам [11].

На рис. 4 приведены все данные для растворов ПС, ПЭГ, низкомолекулярных веществ в обобщенных координатах $\lg \Delta\phi/\phi_c$ от $\lg(\sqrt{m} + 1)\tau$. Из графиков следует, что несмотря на существенное различие ММ (от 10^2 до $7 \cdot 10^5$), все экспериментальные зависимости $\Delta\phi/\phi_c = f(\sqrt{m} + 1)\tau$ группируются вблизи друг друга. Общий интервал по $\lg \tau$ при $\lg \Delta\phi/\phi_c = 0$ составляет менее 0,5, а без учета раствора олигомера ПЭГ-400 и смеси *n*-гексан – метанол – не более² 0,3. Этот факт показывает, что, как это и следует из флюктуационной теории фазовых переходов, вблизи фазового перехода существенны флюктуации параметра порядка, а не конкретные молекулярные характеристики вещества.

Для всех рассмотренных растворов справедливо следующее соотношение $(\sqrt{m} + 1)\tau < 0,1$:

$$\lg \Delta\phi/\phi_c = d + \beta \lg(\sqrt{m} + 1)\tau, \quad (11)$$

где β находится в пределах 0,33–0,38, а d имеет значение $0,5 \pm 0,1$. Теория среднего поля (формула (8)) дает аналогичную зависимость, но с другими коэффициентами: $\beta=0,5$, $d=0,42$.

Существенное различие в значениях критического индекса β как раз и свидетельствует о необходимости использования флюктуационной теории фазового перехода вблизи критической точки. Различие в показателях β приводит к тому, что предсказываемая теорией скейлинга зависимость $\Delta\phi$

² Этот интервал по τ при $\Delta\phi \sim \phi_c$ связывается нами с неопределенностью по параметру ψ (формула (5)), т. е. с некомбинаториальной составляющей энтропии.

от τ более пологая, чем даваемая теорией среднего поля, и эта более пологая зависимость действительно наблюдается на опыте. Ранее эту пологую зависимость $\Delta\phi$ от τ описывали с привлечением концентрационной зависимости χ , которая не всегда соответствовала действительности: проведенный анализ показывает, что для количественного описания зависимости $\Delta\phi$ от τ нет необходимости привлекать понятие о концентрационной зависимости χ .

Для оценки границы областей применимости флуктуационной теории и теории среднего поля необходимо рассчитать τ_c (формула (10)). Использование термодинамики Флори – Хаггинса дает следующее соотношение для ΔC :

$$\Delta C = \frac{R}{\sqrt{m} \vartheta_m}, \quad (12)$$

где ϑ_m – мольный объем растворителя; R – газовая постоянная.

Значение τ_c сильно зависит от параметра r_0 . В работе [10] было получено, что r_0^2 равен ($\varphi \sim \varphi_c$)

$$r_0^2 = l^2 + (\sqrt{m} + 1) A^2, \quad (13)$$

где l – радиус корреляции растворителя, A – сегмент Кунга.

В работе [14] получена эмпирическая формула для зависимости r_0 от ММ, удовлетворяющая также данным работы [17]

$$r_0 = K + n \left(\frac{M}{M_0} - 1 \right)^n, \quad (14)$$

где M_0 – ММ мономера; $K = 0,2$ нм; $n = 0,10$ нм, что близко к полученному в работе [10], при этом $K \sim l$, $n \sim A (M_0/M_p)^{0,25}$, M_p – ММ растворителя.

Подставляя соотношения (12)–(14) в формулу (10), получаем

$$\tau_c = \frac{1}{72\pi^2} \left[\frac{\sqrt{m} \vartheta_m}{N_A r_0^3} \right]^2 \quad (15)$$

Расчет дает для ПЭГ-20 000 значение $\tau_c \approx 0,1$ при $\vartheta_m = 10^{-4}$ м³/моль, для ПС с $M = 10^5 - 0,07$ и ПС с $M = (7,2 \cdot 10^5) - 0,02$. Эти оценки согласуются со значениями диапазона τ , в которых наблюдается отклонение от скейлинговых закономерностей. τ_c зависит от m как $m^{-0,5}$, что также близко к экспериментально определенному [12]. При обычных значениях M_0 $(\sqrt{m} + 1) \tau_c \sim 0,2$.

На рис. 4 приведены рассчитанные по формулам (6а), (6б) и (3) зависимости $\Delta\phi$ от $(\sqrt{m} + 1) \tau$. В области $(\sqrt{m} + 1) \tau < 1$ наблюдается существенное различие между экспериментальными данными и теоретическими зависимостями (полученными по теории среднего поля); при $(\sqrt{m} + 1) \tau > 1$ экспериментальные и теоретические зависимости близки друг другу.

Таким образом, проведенный анализ теоретических и экспериментальных данных для ВМС и олигомеров позволил предложить обобщенные зависимости $\Delta\phi$ от m и $T - T_c$ как в области малых, так и больших параметров $(\sqrt{m} + 1) \frac{T - T_c}{T_c}$, а также дать оценку применимости существующих теорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия растворов полимеров. М., 1978. 544 с.
2. Панков С. А. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
3. Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 256 с.
4. Sacki S., Holsted F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 808.
5. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. 584 с.
7. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982. 342 с.

8. Будтоев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 493; А. 1985. Т. 27. № 5. С. 951.
9. Будтоев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1897.
10. Будтоев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 38.
11. Shinozaki K., Noze T. // Polymer J. 1981. V. 13. № 12. P. 1119.
12. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 12. P. 6685, 6692.
13. Nakata M., Kiwahara H., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 11. P. 4278.
14. Зубков Л. А., Манучаров Ю. С., Манучарова С. А., Турниязов Р. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1932.
15. Касапова Н. А., Пожарская Г. И., Колпаков Ю. Д., Скрипов В. П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2183; 1984. Т. 58. № 4. С. 845.
16. Давидович Л. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1977.
17. Shinozaki K., Hamada T., Noze T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 9. P. 4734.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15.VI.1987

CHOICE OF GENERALIZED PARAMETERS FOR ANALYSIS OF PHASE DIAGRAMS IN SOLUTIONS

Budtov V. P., Budtova T. V., Manucharov Yu. S.,
Manucharova S. A.

S u m m a r y

Theoretical and experimental expressions describing the dependence of the binodal on MM and temperature near the consolute temperature for solutions of flexible polymers, oligomers and low-molecular compounds are analysed. The generalized plots permitting to describe these curves with the aid of same expression are proposed. The regions of application of the average field theory, fluctuation theory are discussed. The expressions for the Ginzburg criterion and correlation radius are given.