

УДК 541(64+183.12):536.7

© 1990 г. И. А. Ныркова, А. Р. Хохлов, Е. Ю. Крамаренко

О ВОЗМОЖНОСТИ МИКРОФАЗНОГО РАССЛОЕНИЯ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрена устойчивость однородного состояния смеси двух полимеров, один из которых является слабо заряженным полиэлектролитом. При малых концентрациях заряженного полимера спинодальный распад такого состояния происходит с образованием микрофазно расслоенных структур. В некоторых случаях такие структуры могут сохраняться в равновесном состоянии. Рассмотрено влияние низкомолекулярной соли на свойства рассматриваемой системы. Эффект улучшения совместимости смеси двух полимеров при заряжении одного из компонентов при добавлении соли становится относительно менее выраженным, однако вплоть до значительных концентраций соли он остается весьма существенным. При концентрации соли порядка концентрации противоионов цепей полиэлектролита микрофазное структурирование полностью исчезает, и спинодальный распад происходит на макроскопические однородные фазы.

В работе [1] был предсказан теоретически и обнаружен экспериментально эффект улучшения совместимости смесей двух полимеров в случае, когда в цепи одного из компонентов вводится небольшая доля заряженных звеньев. При этом теоретический анализ был проведен для простейшего случая: для бессолевого раствора или расплава полимеров была исследована спинодаль, отвечающая расслоению на две однородные макроскопические фазы. В настоящей работе этот анализ обобщается в двух отношениях. Во-первых, будет рассмотрен общий случай, когда в системе имеется определенная концентрация низкомолекулярной соли. Во-вторых, исследуем устойчивость системы не только по отношению к расслоению на однородные фазы, но и по отношению к микрофазному расслоению. Последняя постановка задачи связана с предсказанием работы [2] о том, что в сходной системе (растворе слабозаряженного полиэлектролита в плохом растворителе) должно наблюдаться микрофазное расслоение. Мы покажем, что при определенных условиях это может произойти и в смеси двух полимеров, один из которых слабо заряжен. Образующиеся при этом структуры должны быть похожи на те, которые получаются при микрофазном расслоении блок-сополимеров, однако физическая причина их образования совершенно другая. Эти структуры чрезвычайно лабильны и могут легко перестраиваться при изменении внешних условий (ионной силы, качества растворителя, температуры и т. д.). Поэтому экспериментальные попытки обнаружения предсказываемых в настоящей работе эффектов представляются довольно интересными, особенно с точки зрения получения материалов с контролируемой и легко варьируемой микроструктурой.

Свободная энергия неоднородного состояния. Рассмотрим систему, в которой имеется два полимерных компонента — слабо заряженный полиэлектролит A и нейтральный полимер B, а также несколько сортов низкомолекулярных ионов, в том числе и противоионы, образующиеся в результате диссоциации звеньев полиэлектролита. Для упрощения теоретического анализа предположим, что низкомолекулярный растворитель в системе отсутствует, собственный объем низкомолекулярных ионов пренебрежимо мал, сами эти ионы имеют одинаковое сродство к обоим полимерам, а диссоциация «заряжающихся» звеньев полимера A полная.

Анализ показывает, что эти предположения по сути дела не ограничивают общности, поскольку учет соответствующих факторов (например, наличия низкомолекулярного растворителя) ведет лишь к перенормировке некоторых параметров, но не к изменению качественного характера результатов.

Для исследования устойчивости системы по отношению к микрофазному расслоению необходимо прежде всего записать свободную энергию F ее неоднородного состояния (т. е. состояния, в котором концентрации всех компонентов изменяются от точки к точке). Как и в работе [1], будем вести рассмотрение в рамках решеточной модели Флори – Хаггинса в приближении самосогласованного поля. Тогда выражение для F можно записать в виде [1–3]

$$F/T = -(\chi/a^3) \int \Phi^2(r) d^3r + (1/N_A a^3) \int \Phi(r) \ln \Phi(r) d^3r + \\ + (1/N_B a^3) \int [1-\Phi(r)] \ln [1-\Phi(r)] d^3r + \sum_{\alpha} \int n_{\alpha}(r) \ln n_{\alpha}(r) d^3r + F_p/T + F_e/T, \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ – объемная доля звеньев полимера А в точке r (соответственно $1-\Phi(r)$ – объемная доля звеньев В); $n_{\alpha}(r)$ – концентрация низкомолекулярных ионов сорта α в точке r ; N_A и N_B – количество звеньев в цепях А и В соответственно; χ – параметр Флори – Хаггинса взаимодействия компонентов А и В; a – размер звена и одновременно период решетки в решеточной модели; T – температура, которая здесь и в дальнейшем выражается в энергетических единицах. Первое слагаемое в сумме (1) – это энергия неэлектростатических взаимодействий звеньев А и В, последующие три члена – свободные энергии трансляционного движения соответственно цепей А, цепей В и низкомолекулярных ионов. Слагаемое F_p/T описывает специфически полимерный вклад в свободную энергию, связанный с энтропийными потерями от неоднородного распределения концентрации звеньев цепей А и В [4]:

$$F_p/T = (1/6a) \int [\nabla(\Phi(r))^{\frac{1}{2}}]^2 d^3r + (1/6a) \int [\nabla(1-\Phi(r))^{\frac{1}{2}}]^2 d^3r \quad (2)$$

Выражение для F_p может быть записано в виде формулы (2) только в том случае, если характерный масштаб неоднородностей в системе k^{-1} намного превышает a . Это и будем предполагать здесь и всюду в дальнейшем. Конечно, формула (2) для F_p/T является строгой лишь при условии наличия сильных неоднородностей в системе $k^{-1} \leq aN_i^{\frac{1}{2}}$, $i=A, B$ [4]. Однако будем использовать ее во всей области $k^{-1} \geq a$, поскольку при $k^{-1} \geq aN_i^{\frac{1}{2}}$ слагаемые в формуле (2) становятся несущественными по сравнению с членами $\frac{1}{N_i a^3} \Phi_i \ln \Phi_i$ в сумме (1) (см. формулу (16), в которой

этим выражениям соответствуют слагаемые $k^2 a^2 / 12 \Phi_i$ и $1/\Phi_i N_i$).

Последнее слагаемое в выражении (1), F_e/T связано со свободной энергией электростатических взаимодействий. Будем считать, что каждое m -тое звено полимера А несет элементарный заряд e , причем $m \gg 1$ (конечно, $m < N_A$), так что увеличения жесткости цепей А за счет электростатических взаимодействий не происходит (согласно [5], для этого должно быть $e^2/\epsilon T \ll am^2$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; это неравенство следует из вводимого ниже условия (7), требуемого для применимости излагаемой теории). Для этой системы величина F_e/T вычислена в работе [6], результат имеет вид

$$F_e/T = \frac{1}{2\epsilon T} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \\ - \frac{2}{3} \pi^{\frac{1}{2}} \frac{e^3}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}}} \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha}(r) Z_{\alpha}^2 + \frac{\Phi(r)}{ma^3} \right)^{\frac{1}{2}} d^3r, \quad (3)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность заряда в точке \mathbf{r}

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{ma^3} \Phi(\mathbf{r}) + e \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r}) Z_{\alpha} \quad (4)$$

(Z_{α} — валентность ионов сорта α). В формуле (3) первое слагаемое в правой части описывает обычные кулоновские взаимодействия в системе с распределенной плотностью заряда $\rho(\mathbf{r})$, а второе — является естественным обобщением формулы Дебая — Хюкеля для свободной энергии классической электронейтральной плазмы [7]. В дальнейшем будут исследоваться лишь слабонеоднородные состояния системы, поэтому при записи выражения (3) проницаемость среды ϵ можно в первом приближении считать постоянной (учет непостоянства ϵ привел бы к появлению кубичных по \bar{n}_{α} и Φ добавок к разложениям (10), (14)). По аналогичным причинам в формулах (12), (14), (16) будут фигурировать лишь «усредненные» (см. формулу (13)) радиусы экранировки κ^2 и κ_{α}^2 .

Функции $\Phi(\mathbf{r})$ и $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ в выражениях (1) — (3) нельзя считать независимыми, они связаны условием общей электронейтральности макроскопических областей. Для записи этого условия обозначим через $\bar{\gamma}(\mathbf{r})$ и $\bar{\nu}$ соответственно переменную и постоянную составляющие некоторой функции $\gamma(\mathbf{r})$ (роль этой функции могут играть $\Phi(\mathbf{r})$, $n_{\alpha}(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ и т. д.), т. е.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{V} \int_V \gamma(\mathbf{r}) d^3 r, \quad \bar{\gamma}(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}) - \bar{\nu}, \quad (5)$$

где V — объем системы. Тогда условие электронейтральности примет вид

$$\bar{\rho}/e = \bar{\Phi}/a^3 m + \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} Z_{\alpha} = 0. \quad (6)$$

Таким образом, в выражении для свободной энергии, определяемом формулами (1) — (6), осуществлено объединение теоретических подходов, обычно применяемых для описания бессолевых полизелектролитных растворов (учет свободной энергии трансляционного движения противоионов и полной электронейтральности макрофаз [1, 8]), с подходами, описывающими взаимодействие заряженных объектов при доминировании низкомолекулярной соли над противоионами (в рамках классической теории Дебая — Хюкеля [2, 9, 10]).

Будем предполагать, что для рассматриваемой нами в данной работе системы выполнено обычное условие применимости теории Дебая — Хюкеля [7]

$$e^2/\epsilon T r_D \ll 1, \quad (7)$$

где r_D — дебаевский радиус (усредненный по всему объему системы), а также условие, ограничивающее масштаб зарядовой неоднородности

$$\bar{\rho}/e \ll \sum_{\alpha} n_{\alpha} Z_{\alpha}^2, \quad (8)$$

где $\bar{\rho}$ — переменная часть плотности заряда (4) (неравенство (8) по сути не ограничивает общность рассмотрения, поскольку при исследовании устойчивости существенны лишь малые отклонения от однородного состояния). В этом случае, как показано в работе [6], второе слагаемое в сумме (3) сводится к несущественной постоянной.

Условие устойчивости. Для исследования устойчивости рассматриваемой системы по отношению к микрофазному расслоению необходимо определить, соответствуют ли функции $\Phi(\mathbf{r}) = \bar{\Phi}$, $n_{\alpha}(\mathbf{r}) = \bar{n}_{\alpha}$ (отвечающие однородному состоянию) локальному минимуму функционала (1) $F\{\Phi(\mathbf{r}), n_{\alpha}(\mathbf{r})\}$. Только в этом случае однородное состояние будет устойчивым.

Итак, рассмотрим изменение свободной энергии (1) при небольших отклонениях функций $\Phi(\mathbf{r})$ и $n_{\alpha}(\mathbf{r})$ от значений $\bar{\Phi}$ и \bar{n}_{α} , характерных для однородного состояния, ($|\tilde{\Phi}| \ll \bar{\Phi}$, $|\tilde{n}_{\alpha}| \ll \bar{n}_{\alpha}$). Для этого разложим функцио-

нал $F\{\Phi(\mathbf{r}), n_\alpha(\mathbf{r})\}$ в ряд с точностью до квадратичных членов по малым переменным составляющим $(\Phi, \tilde{n}_\alpha, \tilde{p})$ (причем переменную часть второго слагаемого в формуле (3), пользуясь результатом работы [6], сразу опустим) и произведем фурье-преобразование для функций $\Phi(\mathbf{r})$, $\tilde{n}_\alpha(\mathbf{r})$, $\tilde{p}(\mathbf{r})$, т. е. перейдем от $\gamma(\mathbf{r})$ к

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{kr}} \gamma(\mathbf{r}) d^3r \quad (9)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} F/T = & (F/T)_{\text{const}} + \frac{(2\pi)^3}{2} \left\{ \frac{1}{a^3} \left[-2\chi + \frac{1}{\Phi N_A} + \frac{1}{(1-\Phi)N_B} \right] \times \right. \\ & \times \int \Phi(\mathbf{k}) \Phi(-\mathbf{k}) d^3k + \sum_\alpha \frac{1}{\bar{n}_\alpha} \int \tilde{n}_\alpha(\mathbf{k}) \tilde{n}_\alpha(-\mathbf{k}) d^3k + \\ & \left. + \frac{1}{12a} \left(\frac{1}{\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} \right) \int k^2 \Phi(\mathbf{k}) \Phi(-\mathbf{k}) d^3k + \frac{4\pi}{eT} \int \frac{\tilde{p}(\mathbf{k}) \tilde{p}(-\mathbf{k})}{k^2} d^3k \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

где $k = |\mathbf{k}|$, а слагаемое $(F/T)_{\text{const}}$ — свободная энергия однородного состояния

$$\begin{aligned} (F/T)_{\text{const}} = & V \left\{ \frac{1}{a^3} \left[-\chi \Phi^2 + \frac{1}{N_A} \Phi \ln \Phi + \frac{1}{N_B} (1-\Phi) \ln (1-\Phi) \right] + \right. \\ & \left. + \sum_\alpha \bar{n}_\alpha \ln \bar{n}_\alpha - \frac{2}{3} \frac{\pi^{1/2} e^3}{(\varepsilon T)^{1/2}} \left(\sum_\alpha \bar{n}_\alpha Z_\alpha^2 + \Phi/m a^3 \right)^{1/2} \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

Как уже отмечалось, функции $\Phi(\mathbf{r})$ и $n_\alpha(\mathbf{r})$ (а следовательно, и $\Phi(\mathbf{k})$ и $n_\alpha(\mathbf{k})$) не являются независимыми. Их постоянные составляющие связаны условием (6). Существует связь и между переменными составляющими — малые противоионы «подстраиваются» под данное распределение в пространстве полимерного вещества $\Phi(\mathbf{r})$. Для определения этой связи необходимо найти совокупность функций $\{\tilde{n}_\alpha(\mathbf{k})\}$, минимизирующих функционал (10) при заданной функции $\Phi(\mathbf{k})$. Воспользовавшись определением (4) и приравняв нулю вариационные производные выражения (10) по $\tilde{n}_\alpha(\mathbf{k})$, получим

$$Z_\alpha \tilde{n}_\alpha(\mathbf{k}) = - \frac{\kappa_\alpha^2}{k^2 + \kappa^2} \frac{\Phi(\mathbf{k})}{ma^3}, \quad (12)$$

где κ_α^2 и κ^2 — аналоги классического параметра экранирования Дебая — Хюкеля.

$$\kappa_\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{eT} \bar{n}_\alpha Z_\alpha^2 \quad \kappa^2 = \sum_\alpha \kappa_\alpha^2 = 1/r_D^2 \quad (13)$$

Отметим, что если в разложениях типа (10) учесть переменную часть второго слагаемого суммы (3), то это приведет вместо выражения (12) к следующей линейной системе уравнений относительно $\{n_\alpha(\mathbf{k})\}$:

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi e^2}{eT} Z_\alpha \left(\frac{\Phi}{ma^3} + \sum_\beta Z_\beta \tilde{n}_\beta \right) / k^2 + \frac{\tilde{n}_\alpha}{\bar{n}_\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^3}{(\varepsilon T)^{1/2}} \frac{1}{\left(\sum_\beta \tilde{n}_\beta Z_\beta^2 \right)^{1/2}} \end{aligned}$$

В отсутствие правой части эта система эквивалентна уравнениям (12), (13). Поправки к $\tilde{n}_\alpha(\mathbf{k})$, связанные с наличием правой части (в предположении малости этой правой части), имеют относительный порядок $\leq e^2/eTr_D$. Поэтому если выполняется условие (7), то второе слагаемое суммы (3) действительно несущественно для исследования устойчивости системы относительно спинодального распада.

Подстановка соотношений (12) в равенство (10) дает

$$F/T = (F/T)_{\text{const}} + 4\pi^3 \int \left\{ \frac{1}{a^3} \left[-2\chi + \frac{1}{\Phi N_A} + \frac{1}{(1-\Phi)N_B} \right] + \frac{k^2}{12a} \left(\frac{1}{\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} \right) + \frac{4\pi}{\epsilon T} \left(\frac{e}{ma^3} \right)^2 \frac{1}{k^2 + \chi^2} \right\} \Phi(\mathbf{k}) \Phi(-\mathbf{k}) d^3 k \quad (14)$$

То обстоятельство, что сумма второго и четвертого интеграла в формуле (10) свелась к последнему слагаемому в выражении (14) означает, что в формуле (1) вместо членов, отвечающих трансляционной свободной энергии малых ионов и энергии кулоновского взаимодействия, можно записать слагаемое

$$\frac{1}{2\epsilon T} \left(\frac{e}{ma^3} \right)^2 \int \int \frac{\Phi(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \exp[-\chi |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|] d^3 r d^3 r' \quad (15)$$

Это слагаемое описывает как прямые электростатические взаимодействия, так и «подстройку» малых ионов под распределение $\Phi(\mathbf{r})$. Оно совпадает с известным выражением теории Дебая – Хюккеля [7]. Приведенный вывод показывает, таким образом, что это выражение можно использовать в общем случае, а не только тогда, когда число ионов соли намного превышает число противоионов (определение χ дается формулой (13), включающей равноправное суммирование как по противоионам, так и по ионам добавленных низкомолекулярных солей).

Для устойчивости однородного состояния рассматриваемой системы необходимо, чтобы выражение в фигурной скобке в формуле (14) было неотрицательным (аналогичная проблема исследовалась в работе [11]), т. е. чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{k^2 a^2}{12} \left(\frac{1}{\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} \right) + \left[-2\chi + \frac{1}{\Phi N_A} + \frac{1}{(1-\Phi)N_B} \right] + \frac{4\pi u}{m^2} \frac{1}{(k^2 + \chi^2) a^2} \geq 0, \quad (16)$$

где использовано стандартное обозначение

$$u = e^2 / \epsilon a T \quad (17)$$

Результаты и их обсуждение. Исследуем теперь неравенство (16) при различных значениях параметров задачи. При этом будем для определенности предполагать, что в системе имеется только один тип одновалентной низкомолекулярной соли концентрации n_s . В этом случае согласно формуле (13)

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon T} \left(\frac{\Phi}{ma^3} + 2n_s \right) \quad (18)$$

Нарушение неравенства (16) при $k=0$ означает неустойчивость системы относительно спинодального распада на макроскопические фазы. В частности, при $k=0$ и отсутствии добавочной низкомолекулярной соли условие (16) переходит в результат работы [1]. Если же неравенство (16) выполнено при $k=0$, но нарушается при $k \neq 0$, то это значит, что в системе должен происходить спинодальный распад с образованием микрофазной структуры.

Из соотношений (16) и (18) следует, что критическое значение параметра χ , при котором происходит распад на макрофазы, записывается следующим образом:

$$\chi_{cr}^{(0)} = \frac{1}{2\Phi N_A} + \frac{1}{2(1-\Phi)N_B} + \frac{1}{2m(\Phi + 2ma^3 n_s)} \quad (19)$$

Формула (19) обобщает результат работы [1] на случай, когда имеется отличная от нуля концентрация соли n_s . Из этой формулы видно, что при добавлении соли становится менее выраженным эффект улуч-

шения совместимости смеси при увеличении степени заряженности цепей A . Однако вплоть до концентраций соли $n_s a^3 \sim N/m^2$ (в N/m раз больше характерных концентраций противоионов) этот эффект остается весьма существенным.

С увеличением параметра χ (т. е. несовместимости полимерных компонентов) неравенство (16) может, однако, впервые перестать выполняться при $k \neq 0$. Анализ показывает, что это происходит при

$$2n_s m a^3 + \Phi < (3\Phi(1-\Phi)/\pi i)^{1/2} \quad (20)$$

В этом случае однородная фаза теряет устойчивость по микрофазному механизму. Значение волнового вектора k_0 , при котором неравенство (16) впервые нарушается, выражается как

$$k_0^2 a^2 = \frac{4\pi i}{m} \left[\left(\frac{3\Phi(1-\Phi)}{\pi i} \right)^{1/2} - \Phi - 2n_s m a^3 \right] \quad (21)$$

Соответственно, пространственный масштаб возникающей при спинодальном распаде микрофазной структуры будет порядка $2\pi/k_0$. Это происходит по достижении параметром χ критического значения

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2\Phi N_A} + \frac{1}{2(1-\Phi)N_B} + \frac{1}{6m} \frac{\pi i}{\Phi(1-\Phi)} \left[2 \left(\frac{3\Phi(1-\Phi)}{\pi i} \right)^{1/2} - \Phi - 2n_s m a^3 \right] \quad (22)$$

Легко показать, что при выполнении неравенства (20) $\chi_{cr} < \chi_{cr}^{(0)}$. Отметим, что здесь $k_0^{-1} \gg a$ (21), т. е. запись (2) корректна. Действительно, чтобы для всех Φ (в том числе и для $\Phi \sim 1$) выполнялось обычное условие применимости теории Дебая — Хюккеля (7), должно удовлетворяться неравенство: $i \ll m^{1/2}$. Из этого следует, что $k_0^2 a^2 \ll m^{-1/2} \ll 1$ при $m \gg 1$ (так как согласно формуле (21) $k_0^2 a^2 \ll i^{1/2}/m$).

Формулы (19) — (22) представляют собой основные результаты настоящей работы, они графически иллюстрируются на рис. 1 и 2. На рис. 1 показаны зависимости $\chi_{cr}(\Phi)$ и $\chi_{cr}^{(0)}(\Phi)$, вычисленные по формулам (22) и (19), а на рис. 2 — зависимости $(k_0 a)^2(\Phi)$, задаваемые соотношением (21). Рис. 1, а и 2, а демонстрируют характер изменения этих зависимостей при изменении степени заряженности полиэлектролита (т. е. параметра m); на рис. 1, б и 2, б показано изменение соответствующих кривых при увеличении n_s — концентрации низкомолекулярной соли; наконец, на рис. 1, в и 2, в показаны функции $\chi_{cr}(\Phi)$, $\chi_{cr}^{(0)}(\Phi)$ и $(k_0 a)^2(\Phi)$ при разных значениях параметра i .

Из рис. 1, а и 2, а видно, что увеличение доли заряженных звеньев в цепях A приводит к резкому увеличению критических значений параметра χ при любых значениях Φ (т. е. к улучшению совместимости — в соответствии с выводом работы [1]), а также к резкому уменьшению характерного масштаба микрофазного расслоения k_0^{-1} . Для бессолевого случая ($n_s=0$) кривые $(k_0 a)^2(\Phi)$ при любой степени заряженности цепей A (любом значении m) всегда пересекают ось абсцисс, в соответствии с формулой (21), в точках $\Phi=0$ и $\Phi=\Phi^*$, где

$$\Phi^* = (1 + \pi i / 3)^{-1} \quad (23)$$

(рис. 2, а). Таким образом, в этом случае при $\Phi < \Phi^*$ спинодальный распад однородной фазы при увеличении параметра χ начинается по микрофазному механизму; если же $\Phi > \Phi^*$, то происходит обычный спинодальный распад на две макроскопические фазы.

Как следует из рис. 1, б, с ростом концентрации низкомолекулярной соли n_s происходит уменьшение критических значений χ , т. е. эффект улучшения совместимости ослабляется. Из рис. 2, б видно, что при этом характерный масштаб микрофазного расслоения k_0^{-1} увеличивается, а область, соответствующая спинодальному распаду по микрофазному механизму, резко сужается, причем появляется граница этой области не

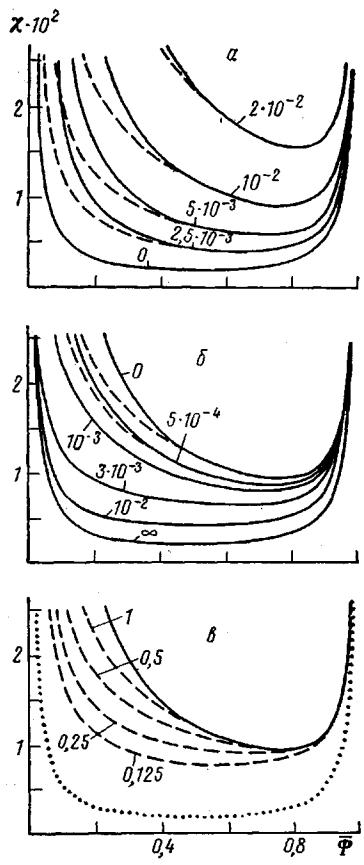


Рис. 1

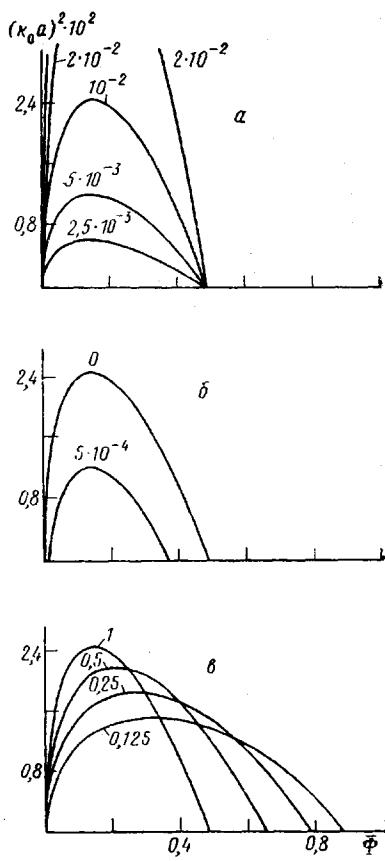


Рис. 2

Рис. 1. Спинодали для макро- и микрофазного расслоения: зависимости $\chi_{cr}^{(0)}(\bar{\Phi})$

(сплошные кривые) и $\chi_{cr}(\bar{\Phi})$ (штриховые), вычисленные по формулам (19) и (22) при $N_A=N_B=10^3$. Пунктирная линия — спинодаль для незаряженного полимера А. Здесь и на рис. 2: а — $n_s=0$, $u=1$, значения параметра $1/m$ приведены над соответствующими кривыми; б — $m=100$, $u=1$, значения $n_s a^3$ приведены над соответствующими кривыми (при $n_s a^3=\infty$ соль полностью нейтрализует заряды на цепях А); в — $n_s=0$, $m=100$, значения u приведены над соответствующими кривыми

Рис. 2. Зависимости $(k_0 a)^2$ от $\bar{\Phi}$, вычисленные по формуле (21) при $N_A=N_B=10^3$

только со стороны больших, но и со стороны малых концентраций. Область микрофазного структурирования полностью исчезает при

$$n_s^{**} = \frac{1}{4ma^3} \left[\left(1 + \frac{3}{\pi u} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (24)$$

(для значений параметров рис. 2, б формула (24) дает $n_s^{**} a^3 \approx 10^{-3}$); состав смеси Φ^{**} в точке исчезновения дается формулой

$$\Phi^{**} = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 + \frac{3}{\pi u} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (25)$$

Заметим, что при $u \geq 1$ (оценка $u \sim 1$ получается, например, для значений параметров $a \sim 7$ Å, $\varepsilon \sim 80$ — формула (17)), согласно соотношениям (24) и (25), $n_s^{**} \sim \Phi^{**}/ma^3$. Это означает, что для исчезновения области, в которой спинодальный распад происходит с микрофазным структурированием, необходимо, чтобы концентрация низкомолекулярной соли стала одного порядка с концентрацией противоионов. В случае же $u \leq 1$, из формул (24) и (25) аналогично получим $n_s^{**} \sim u^{-\frac{1}{2}} \Phi^{**}/ma^3$, т. е. концентрация соли должна стать в $u^{-\frac{1}{2}}$ раз больше концентрации противоионов.

Наконец, из графиков, представленных на рис. 1, в и 2, в, можно сделать вывод о том, что с уменьшением параметра μ происходит сильное увеличение области микрофазного структурирования. Значения χ_{cr} при этом уменьшаются, а значения $\chi_{cr}^{(0)}$ остаются неизменными; в области малых объемных долей заряженного полимера ($\Phi \ll 1$) с уменьшением μ уменьшаются и характерные величины k_0 (увеличение масштаба микрофазного расслоения).

Итак, можно сделать вывод о том, что в системе, содержащей заряженный полимер А и нейтральный полимер В, спинодальный распад во многих случаях (особенно при малых концентрациях полимера А) происходит с образованием микрофазно расслоенных структур. Физическая причина этого аналогична той, по которой в рассматриваемой системе происходит улучшение совместимости [1]: расслоение на макроскопические фазы невыгодно из-за существенного проигрыша в трансляционной энтропии противоионов, при образовании же микрофаз этот фактор не столь велик, а выигрыш в энергии взаимодействия звеньев довольно значителен.

Действительно, рассмотрим микрофазно расслоенную структуру со слабой неоднородностью в распределении полимерного вещества: $\Phi(\mathbf{r}) = -\Phi_0 \sin(kr)$. Выигрыш в энергии взаимодействия определяется лишь значением $|\Phi_0|$ и не зависит от периода возникшей структуры k^{-1} (члены вида $\text{const}(\mathbf{k}) \int \Phi(\mathbf{k}) \Phi(-\mathbf{k}) d^3k$ в формулах (10), (14)). Остальные слагаемые в формуле (10) зависят от k : вклад $\sum_{\alpha} \frac{1}{n_{\alpha}} \int \tilde{n}_{\alpha}(\mathbf{k}) \tilde{n}_{\alpha}(-\mathbf{k}) d^3k$, происходящий от энтропии трансляционного движения малых ионов, в соответствии с выражениями (12) убывает с ростом k как $\sim \frac{4\pi i}{m^2} \frac{\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2 a^2} |\Phi_0|^2$; член, происходящий от слагаемых (2), возрастает как $\sim \frac{1}{\Phi(1-\Phi)} \frac{k^2 a^2}{12} |\Phi_0|^2$; последний интеграл в формуле (10), отвечающий кулоновским взаимодействиям (3), также возрастает с ростом k как $\sim \frac{4\pi i}{m^2} \frac{k^2}{(k^2 + \chi^2)^2 a^2} |\Phi_0|^2$. В длинноволновом пределе ($k \ll \chi$) все три указанных слагаемых зависят от k как k^2 . При условии выполнения неравенства (20) сумма этих трех членов убывает с ростом k (это убывание означает, что вклад трансляционной энергии ионов в свободную энергию системы является наиболее существенным из всех указанных вкладов, зависящих от k). Поэтому выигрыш в энергии взаимодействия звеньев при расслоении ($-2\chi|\Phi_0|^2$) может быть недостаточен для расслоения на макрофазы ($k=0$), но достаточен для микрофазного расслоения ($k>0$); это связано с убыванием трансляционной энтропии противоионов при увеличении k .

Что же касается собственно микрофазно расслоенных структур, которые могут получаться в результате соответствующего спинодального распада, то их свойства в равновесном состоянии требуют отдельного исследования. В процессе развития спинодального распада может происходить как формирования одной из классических микрофазных структур (ламеллярной, цилиндрической, сферической [12]), так и объединение зародившихся микроКлючений одной фазы в соответствующую макрофазу. То обстоятельство, что по крайней мере в некоторой области значений параметров финальное состояние системы после спинодального распада является микрофазно расслоенным, можно усмотреть из рис. 1, в: при $\mu=0,125$ часть кривой $\chi_{cr}(\Phi)$ лежит при значениях χ , меньших значения, отвечающего критической точке расслоения на макрофазы. Следовательно, эта часть во всяком случае лежит вне бинодали микрофазного расслоения. Даже в тех случаях, когда равновесное состояние

отвечает расслоению на две макроскопические однородные фазы, микроФазная структура, возникающая в ходе спинодального распада, может быть зафиксирована (при застекловывании системы или при быстром сплавлении полимерных цепей).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василевская В. В., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 390.
2. Борю Б. Ю., Ерухимович И. Я. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
4. Либшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
5. Odijk T. // J. Polymer Sci. 1977. V. 15. № 4. P. 477.
6. Ныркова И. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1989.
7. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
8. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
9. Deutch J. M., Goldenfeld N. D. // J. Phys. 1982. V. 43. № 4. P. 651.
10. Stroobants A., Lekkerkerker H. N. W., Odijk T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2232.
11. Ерухимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
12. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.11.88

I. A. Nyrkova, A. R. Khokhlov, Ye. Yu. Kramarenko

ON THE POSSIBILITY OF MICROPHASE PLY SEPARATION IN POLYELECTROLYTE SYSTEMS

Summary

Stability of the homogeneous state of the mixture of two polymers one of which is a slightly charged polyelectrolyte has been studied. For low concentrations of the charged polymer the spinodal decay of this state proceeds with formation of the microphase ply separated structures. In some cases such structures can retain also in the equilibrium state. The effect of the low-molecular salt on properties of the system under study is described. The effect of improving of the compatibility of the mixture of two polymers after charging of one of the components becomes less pronounced for the case of the added salt, but is rather essential up to considerable concentrations of a salt. For the salt concentrations of the same order as the concentration of counterions of polyelectrolyte chains the microphase structurization completely disappears and the spinodal decay proceeds up to macroscopic homogeneous phases.