

УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

© 1991 г. Ю. Б. Мельниченко, В. В. Кленко

**О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ РАСТВОРОВ
ГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

На основе аналогии полимер – магнетик и скейлингового подхода уточнены особенности описания растворов гибкоцепных макромолекул в области фазовой диаграммы, соответствующей плохому растворителю.

В последние годы достигнут большой прогресс в понимании природы и свойств полимерных растворов [1]. В работе [2] показано, что статистика одиночной макромолекулы в хорошем растворителе эквивалентна статистике магнетика с нулевой размерностью параметра порядка $n=0$ в критической области точки Кюри. В работе [3] установлено, что раствор макромолекул эквивалентен магнетику с $n=0$ во внешнем магнитном поле. Обнаруженное фундаментальное сходство задач (аналогия полимер – магнетик) дало возможность проанализировать описание поведения полимерных растворов на основе теории ренормализационной группы [4], предложенной для флюктуирующих магнитных систем [5]. Развитие этого подхода привело к появлению концепции блобов и позволило отождествить θ -температуру с критической точкой высшего порядка (трикритической точкой магнетиков) [6, 7]. На основе этой модели построена диаграмма длинных гибкоцепных макромолекул в растворителе [8, 9], подтвержденная в области хорошего и θ -растворителя экспериментами по малоугловому рассеянию нейтронов [10, 11].

В области $T < \theta$ (плохой растворитель) в рамках трикритического подхода [8, 9] получено уравнение масштабной кривой сосуществования

$$tN^{\nu} = F(\varphi N)^{\frac{\nu}{\beta}}, \quad (1)$$

где $t = (T - \theta)/\theta$, φ – объемная доля мономеров в растворе, N – степень полимеризации. Как было показано позже [12], этот результат может быть получен непосредственно из среднеполовой теории Флори – Хаггинаса, не учитывающей, как известно, существенные флюктуации концентрации, характерные для критической области расслоения. Экспериментальные данные, однако свидетельствуют о том, что форма кривой сосуществования полимерных растворов описывается флюктуационными скейлинговыми индексами, существенно отличными от среднеполовых [13, 14]. Поэтому неудивительно, что попытка построить единую масштабную кривую сосуществования, основываясь на уравнении (1), приводит к неудаче (рис. 1).

Корректное описание поведения полимерных растворов в области $T < \theta$ может быть найдено на основе аналогии полимер – магнетик. Согласно работе [15], сингулярная часть свободной энергии G магнетиков вблизи температуры Кюри T_K имеет вид

$$G(M, \tau, H) = |\tau|^v g(x), \quad x = \frac{M}{|\tau|^\beta}, \quad (2)$$

где M – намагниченность; H – магнитное поле; $\tau = (T - T_K)/T_K$ – приведенная температура; v, β – соответственно критический индекс корреляционной длины и параметра порядка магнетика (намагниченности) при

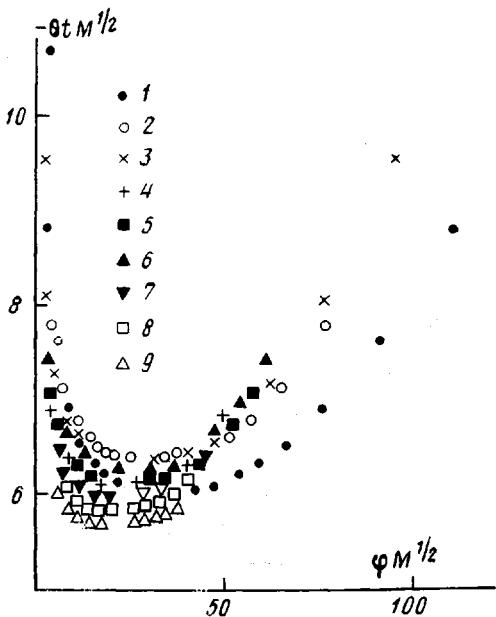


Рис. 1. График зависимости $tN^{1/2}=F(\varphi N)^{1/2}$. Для построения использованы экспериментальные данные узкодисперсного ПС в метилциклогексане с различной M_w . Здесь и на рис. 2: $M=7,19 \cdot 10^5$ (1); $1,81 \cdot 10^5$ (2); $1,09 \cdot 10^5$ (3); $4,64 \cdot 10^4$ (4); $3,49 \cdot 10^4$ (5); $2,02 \cdot 10^4$ (6); $1,73 \cdot 10^4$ (7); $1,61 \cdot 10^4$ (8) и $1,02 \cdot 10^4$ (9) [13]

$T \rightarrow T_k$; d — размерность пространства; g — некоторая универсальная однородная функция масштабной переменной x .

Используя соотношения эквивалентности статистики магнетиков и полимерных цепей [5]

$$\frac{\varphi}{N} = \frac{1}{2} M \frac{\partial G}{\partial M} \quad (3)$$

$$\varphi = \partial G / \partial \tau, \quad (4)$$

получаем

$$\frac{\varphi}{N} = |\tau|^{vd} g_1(x) \quad (5)$$

$$\varphi = |\tau|^{vd-1} g_2(x), \quad (6)$$

где g_1 , g_2 — новые однородные функции x . Введем концентрацию перекрытия полимерных клубков φ^* и положим, что при критической температуре расслоения T_{kp} φ^* совпадает с критической концентрацией φ_{kp} (справедливость этого предположения будет показана ниже).

$$(\varphi^*)_{T_{kp}} = \varphi_{kp} \sim N^{1-vd} \quad (7)$$

С учетом однородных свойств функций $g_i(x)$ [15], из уравнений (5) — (7) имеем

$$\frac{\varphi}{\varphi_{kp}} = (N|\tau|)^{vd-1} g_1(x) = \frac{[g_1(x)]^{vd}}{[g_2(x)]^{vd-1}} \quad (8)$$

Переходя далее от параметра порядка и приведенной температуры магнетиков к соответствующим величинам для полимерных растворов

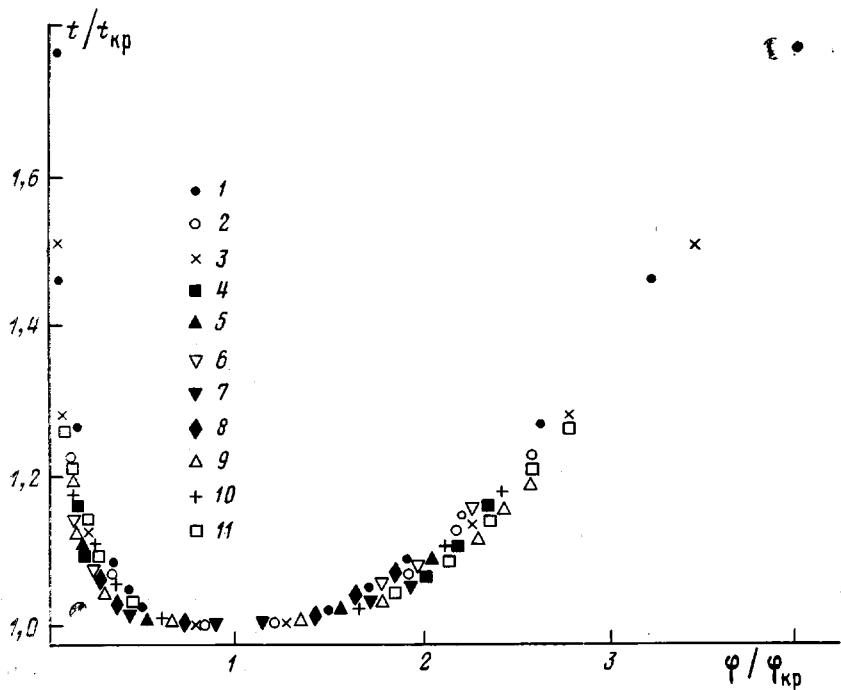


Рис. 2. Масштабный график зависимости $\Phi/\Phi_{kp}=h(t/t_{kp})$.
10, 11 – данные для раствора ПС в дейтероциклогексане [14] с $M_w \cdot 10^{-5}=1,3$ (10) и 2,33 (11)

$(M \rightarrow (\varphi - \varphi_{kp})/\varphi_{kp}; \tau \rightarrow (T - \theta)/(T_{kp} - \theta) = t/t_{kp}$ [16]), получаем

$$\frac{\varphi}{\varphi_{kp}} = f \left[\frac{\frac{\varphi}{\varphi_{kp}} - 1}{\left(\frac{t}{t_{kp}} \right)^{\beta}} \right] \quad (9)$$

или [17]

$$\frac{\varphi}{\varphi_{kp}} = h \left(\frac{t}{t_{kp}} \right) \quad (10)$$

Масштабное уравнение кривой сосуществования (10), представляющее собой закон соответственных состояний длинных полимерных цепей в плохом растворителе, может быть также получено, исходя из геометрических соображений и однородных свойств кривой сосуществования [18]. Как видно из рис. 2, в координатах $\varphi/\varphi_{kp} - t/t_{kp}$ экспериментальные данные, использованные для построения рис. 1, укладываются на единую масштабную кривую, описываемую уравнением (10).

Покажем справедливость уравнения (7). Радиус инерции идеальных клубков в θ -растворителе зависит от ММ следующим образом:

$$(R_g)_\theta \sim M_w^{v_2} = M_w^v \quad (11)$$

Учитывая, что экспериментальная зависимость критической концентрации от M_w описывается законом [14]

$$\varphi_{kp} \sim M_w^{-0.38} = M_w^{-r}, \quad (12)$$

а также то, что соотношение связи между скейлинговыми индексами r и v имеет вид [19]

$$r = v(d-1), \quad (13)$$

в критической точке получаем

$$(R_g)_{\varphi_{kp}} \sim M_w^{0.46} \quad (14)$$

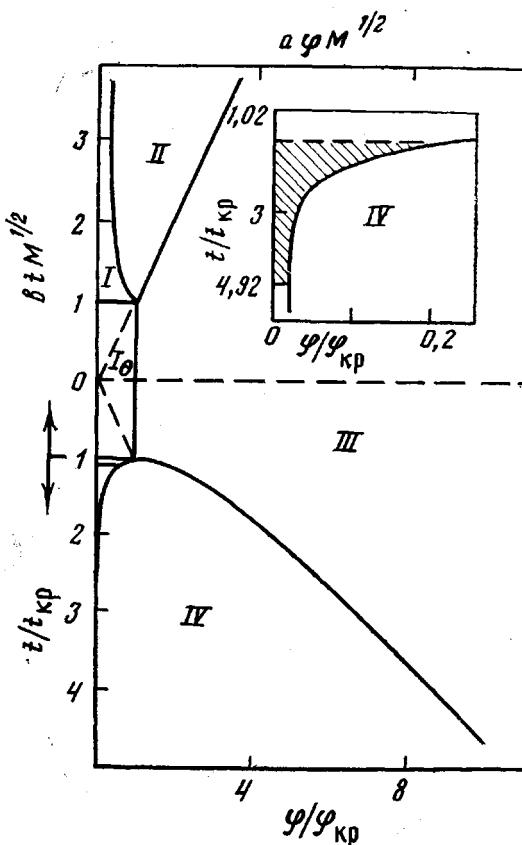


Рис. 3. Фазовая диаграмма растворов гибкоцепных макромолекул. На вставке штрихами показана область перехода клубок – глобула (по данным работы [25])

Таким образом, в критической точке расслоения индекс Флори, характеризующий размер полимерной цепи, меньше «идеального» значения $v = \frac{1}{2}$. Этот результат означает, что клубки здесь несколько поджаты по сравнению с θ -условиями, а также то, что переход клубок – глобула наступает при температурах, меньших T_{kp} .

По определению концентрация перекрывания полимерных клубков ϕ^* является границей, разделяющей разбавленный раствор от полуразбавленного

$$\phi^* \sim M_w R_g^{-3}(T) \sim M_w^{1-3v} \quad (15)$$

Учитывая выражение (14), имеем

$$(\phi^*)_{t_{kp}} = a M_w^{-0,38} \quad (16)$$

Итак, зависимость величин ϕ_{kp} и $(\phi^*)_{t_{kp}}$ от M_w описывается одним и тем же индексом r (ср. с уравнением (12)). Однако совпадают ли в уравнениях (12) и (16) численные коэффициенты?

Для ответа на этот вопрос мы проанализировали имеющиеся экспериментальные данные по зависимостям $\phi_{kp}(M_w)$ и $\phi^*(M_w)$ для ПС в различных растворителях [13, 14, 20–23]. Как показано в работе [22], концентрация перекрывания c^* в весовых долях ПС в θ -растворителе есть

$$(c^*)_0 = 40 \cdot M_w^{-\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

что в терминах ϕ соответствует

$$(\phi^*)_0 \approx 38,7 \cdot M_w^{-\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Экспериментальные значения критической концентрации $\phi_{kp}(M_w)$,

Экспериментальные Φ_{kp} и расчетные $(\varphi^*)_{T_{kp}}$, $(\varphi^*)_0$ для ПС в различных растворителях

$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Φ_{kp}	$(\varphi^*)_{T_{kp}}$	$(\varphi^*)_0$	Литература
51	1,04	0,1125	0,1138	0,171	[23]
130	1,06	0,0821	0,0797	0,107	[14]
163	1,06	0,0753	0,0731	0,096	[23]
200	1,02	0,0689	0,0677	0,086	[21]
233	1,06	0,0661	0,0639	0,080	[14]
520	1,2	0,0483	0,0471	0,053	[23]
1560	1,03	0,0318	0,031	0,031	[20]

а также рассчитанные по уравнению (18) величины $(\varphi^*)_0$ приведены в таблице. Как видно из этих данных, для наибольшей ММ полистирола $M_w=1,56 \cdot 10^6$ указанные параметры практически совпадают между собой (однако существенно различаются при малых M_w , для которых $T_{kp} \ll \theta$). Учитывая, что по определению $\theta = \lim_{M_w \rightarrow \infty} T_{kp}$ [24], и предполагая, что величина

$M_w=1,56 \cdot 10^6$ достаточно велика, для выполнения равенства $(\varphi^*)_{T_{kp}}=(\varphi^*)_0$, приравнивая уравнения (16) и (18), находим, что константа a в уравнении (16) составляет ≈ 7 . Сравнение приведенных в таблице значений $(\varphi^*)_{T_{kp}}$, рассчитанных по уравнению (16), с соответствующими Φ_{kp} указывает на выполнимость уравнения (7) в пределах экспериментальных погрешностей.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют построить фазовую диаграмму гибкоцепных макромолекул, адекватную имеющимся экспериментальным данным и уточняющую некоторые аспекты фазовой диаграммы Дауда и Янникса [8, 9] в области плохого растворителя (рис. 3). Существенным отличием от трикритического подхода является замена переменной $btM^h \rightarrow t/t_{kp}$ в области значений $t/t_{kp} > 1$ и новые координаты вершины масштабной кривой сосуществования (т. е. критических точек расслоения полимерного раствора), описываемой уравнением (16) вместо $\Phi_{kp} \sim M_w^{-1/2}$ [8, 9]. Отметим, что константы a и b не являются универсальными и зависят от выбора системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идея скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 367 с.
2. De Gennes P. // Phys. Letters. 1972. V. 38. № 4. P. 339.
3. Des Cloizeaux J. // J. phys. 1975. V. 36. № 4. P. 281.
4. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 804.
5. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ε -разложение. М., 1975. 255 с.
6. De Gennes P. // J. phys. 1975. V. 36. № 1. P. 55.
7. Duplantier B. // J. phys. 1980. V. 41. № 4. P. 409.
8. Daoud M. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 61. № 1. P. 305.
9. Daoud M., Jannink G. // J. phys. 1976. V. 37. № 7/8. P. 973.
10. Cotton J. P., Nierlich M., Boue F., Daoud M., Farnoux B., Jannink G., Duplessix R., Picot C. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 3. P. 1101.
11. Allen G., Macconachie A. // Brit. Polymer J. 1977. V. 41. № 9. P. 184.
12. Dayantis J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1107.
13. Dobashi T., Nakata M., Kanenko M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 29. № 12. P. 6685.
14. Mel'nicchenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1010.
15. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973. 420 с.
16. Stepanow S. // J. phys. 1987. V. 48. № 12. P. 2037.
17. Mel'nicchenko Yu. B., Klepko V. V. // J. phys. 1989. V. 50. № 12. P. 1573.
18. Izumi Y., Miake Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 3. P. 1501.
19. Sanchez I. C. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 19. P. 6983.
20. Nakata M., Dobashi T., Kiwahara N., Kaneko M. // Phys. Rev. 1978. V. 18. № 6. P. 2683.
21. Nakata M., Kiwahara N., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 11. P. 4278.
22. Adam M., Delsanti M. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 9. P. 1760.

23. *Koningsveld R., Kleintjens P., Shultz A. R.* // *J. Polymer Sci. A-1*. 1970. V. 8. P. 1261.
24. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М., 1989. 342 с.
25. *Swislow G., Sun S. T., Nishio I., Tanaka T.* // *Phys. Rev. Letters*. 198A. V. 44. № 12. P. 796.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
03.10.90

Yu. B. Mel'nicchenko, V. V. Klepko

ON THE PHASE DIAGRAM OF FLEXIBLE MACROMOLECULES
SOLUTIONS

S u m m a r y

Features of description of flexible macromolecules solutions in the region of the phase diagram corresponding to the poor solvent are detailed on the base of the polymer -- magnetic analogy and scaling approach.