

УДК 541.64:532.77:539.199

© 1992 г. Ю. Б. Мельниченко, М. М. Агамалин, В. Л. Алексеев,
В. В. Клепко, В. В. Шилов, Л. А. Булавин

**КРОССОВЕР МЕЖДУ СРЕДНЕПОЛЕВЫМ И ФЛУКТУАЦИОННЫМИ
РЕЖИМАМИ ПОЛУРАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА
МАКРОМОЛЕКУЛ**

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована температурная зависимость радиуса корреляции флуктуации концентрации и изотермической скимаемости раствора ПС ($M_w=1,3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n < 1,06$) в дегидроциклогексане в области от 0 до критической температуры расслоения T^{*} . Значения соответствующих индексов v и γ перенормируются от среднеполевых в 0-условиях к флуктуационным вблизи T^{*} . Наблюдаемая область кроссовера от среднеполевого к критическому поведению полимерного раствора хорошо согласуется с расчетами на основе критерия Гинзбурга. Полученные значения критических индексов в флуктуационной области свидетельствуют о принадлежности системы полимер – растворитель к классу универсальности модели Изинга с параметрами порядка $n=1$ и пространства $d=3$.

Достигнутый в последнее десятилетие прогресс в теоретических и экспериментальных исследованиях [1–5] позволил прояснить природу поведения систем в критической области. Установлено, что такие особенности (критические явления), проявляющиеся в сингулярном поведении термодинамических свойств, обусловлены аномальным ростом и взаимодействием флуктуаций параметра порядка. При этом в критической области детальный вид межмолекулярных взаимодействий становится несущественным и поведение систем описывается простыми степенными (скейлинговыми) законами, показатели степени которых называют критическими индексами. Обнаруженное экспериментальное сходство критического поведения различных по своей природе систем позволило сформулировать гипотезу универсальности, согласно которой термодинамические функции флуктуирующих объектов, характеризующиеся одинаковой размерностью параметра порядка n и пространства d , должны описываться единым набором критических индексов. Значения последних могут быть получены в рамках теории среднего поля, а также флуктуационной теории критических явлений методом ренормгруппы для той или иной модели.

К настоящему времени можно считать твердо установленным, что индивидуальные жидкости и низкомолекулярные растворы характеризуются критическими индексами, соответствующими классу универсальности модели Изинга ($n=1$, $d=3$). Интересным, малоизученным с точки зрения универсальности критического поведения объектами являются растворы полимеров, ММ компонентов которых различаются на несколько порядков. Известно [6–12], что такое различие приводит к резкой асимметрии термодинамических функций и, следовательно, к существенному сужению флуктуационной области, описываемой асимптотическими скейлинговыми законами. Одним из способов выделения скейлинговых асимптотик в этом

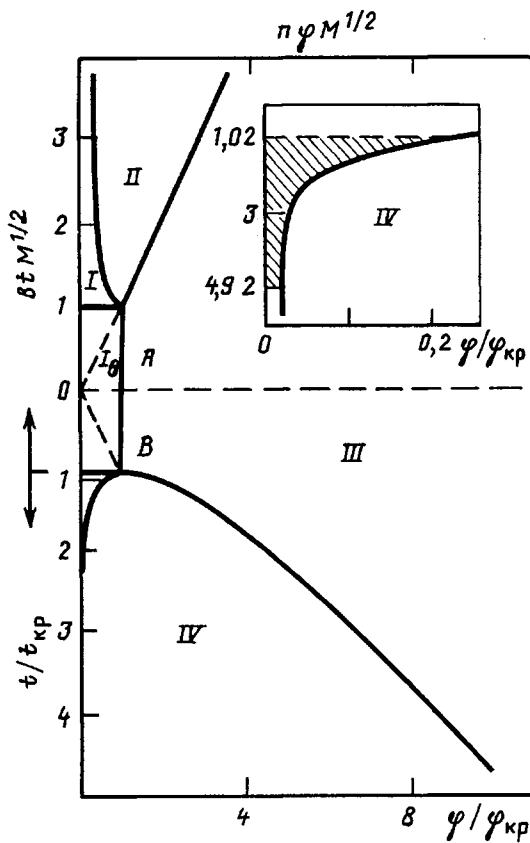


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПС – ДЦГ. I – область разбавленного раствора в хорошем растворителе, I_θ – область разбавленного раствора в θ -растворителе, II – область полуразбавленного раствора в хорошем растворителе, III – область полуразбавленного и концентрированного раствора в θ -растворителе, IV – область фазового разделения полимер – растворитель. Заштрихованная область в верхнем правом углу соответствует переходу клубок – глобул [30]. Линия A–B соответствует термодинамическому пути, пройденному системой

случае является введение поправочных членов в виде рядов [13]. Такие разложения, однако, обладают слабой сходимостью, что существенно ограничивает применимость данного метода.

Более перспективным является подход [14], основанный на описании кроссовера поведения системы от среднеполевого, т. е. вдали, к флюктуационному, вблизи критической точки. Такой подход является наиболее физически обоснованным для полимерных растворов, фазовая диаграмма которых приведена на рис. 1. Как следует из него, фазовая диаграмма полуразбавленного раствора макромолекул содержит три области, соответствующие качественно различному поведению: флюктуационный режим хорошего растворителя, описываемый моделью Изинга с нулевой размерностью параметра порядка ($n=0$) [15]; среднеполевой режим, соответствующий окрестности θ -температуры; флюктуационный режим в окрестности критической точки расслоения, описываемый моделью Изинга с $n=1$ [16].

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение кроссовера от среднеполевого поведения полимерного раствора в θ -условиях к крити-

ческому в окрестности точки фазового разделения полимер – растворитель вдоль линии $A - B$ на рис. 1. Как показано в работе [17], указанная линия соответствует условию плотной упаковки клубков, т. е. критической концентрации макромолекул в растворе.

В качестве объекта исследования выбрали раствор ПС – дейтерициклогексан (ДЦГ), являющийся классическим объектом, хорошо изученным в области хорошего и θ -растворителя. ММ полистирола (Pressure Chemical Company, Pittsburg) $M=1,3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \leq 1,06$ (M_w и M_n – соответственно среднемассовая и среднечисленная ММ, определенные на жидкостном хроматографе «Du Pont 88 000»). ДЦГ (НО «Изотоп», Ленинград) содержал 99,7% основного вещества при степени дейтеририрования 99,3% (паспортные данные на вещество). Узкое ММР полистирола и незначительное количество примесей позволяют рассматривать данную систему в качестве бинарной. Среднюю концентрацию компонентов исследуемого раствора выбирали равной критической. Критическую концентрацию c для ИС с указанным M_w определяли путем интерполяции литературных данных по зависимости $c^{kp}(M_w)$ для растворов ПС – циклогексан. Критическую температуру T^{kp} исследуемого раствора определяли по исчезновении мениска методом пропускания медленных нейтронов [11]. Определенные таким образом значения критических параметров составили $c^{kp}=0,1076$ и $T^{kp}=24,80 \pm 0,05^\circ$.

Определяли температурную зависимость радиуса корреляции флуктуаций концентрации ξ и изотермической осмотической скимаемости раствора χ_r . Для получения указанной информации использовали метод малоуглового рассеяния медленных нейтронов, являющийся в настоящее время одним из наиболее информативных методов изучения структуры и термодинамики полимерных систем [18–23]. Экспериментальную часть работы выполняли в Институте ядерной физики Российской Академии наук (Санкт-Петербург) на малоугловом нейтронном дифрактометре «Мембрана-II» [24]. Диапазон измеряемых длин векторов рассеяния $4 \cdot 10^{-3} \leq \theta \leq 8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Средняя длина падающего на образец излучения $\lambda=3,03 \text{ \AA}^{-1}$. Полуширина спектра $\Delta\lambda/\lambda=0,35$.

В качестве фонового рассеяния использовали дифрактограмму, полученную от ДЦГ при комнатной температуре. После вычета фона кривые малоуглового рассеяния сравнивали с теоретическими кривыми, рассчитанными с учетом коллимационных и спектральных искажений дифрактометра.

Система терmostатирования позволяла поддерживать постоянную температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$ в течение времени измерения одной кривой. Температуру образца измеряли прокалибронанным кварцевым датчиком. Температурный градиент по высоте кюветы с раствором ($\sim 6 \text{ см}$) контролировали хромель-константовой термопарой. Его величина не превышала $0,01^\circ$ по высоте образца.

Измерения проводили следующим образом. Исследуемый раствор гомогенизировали при температуре $T=41 \geq \theta = 38,5^\circ$ [25] $\gg T^{kp}$, затем наливали в нагретую до той же температуры тонкостенную алюминиевую кювету толщиной $\approx 3 \text{ мм}$ (что обеспечивало оптимум рассеяния) и выдерживали в течение нескольких часов для достижения равновесия. После съемки кривой рассеяния температуру понижали (величина шага составляла $1-2^\circ$), по достижении термодинамического равновесия, контролировавшегося по интенсивности рассеяния в области минимальных углов, проводили съемку кривой рассеяния при новой температуре и т. д. Максимальное приближение к критической температуре не превышало $T-T^{kp} \approx 0,7^\circ$ для исключения влияния гравитационного эффекта, наблюдавшегося в исследуемой системе при $T-T^{kp} \approx 0,15^\circ$ [11].

На рис. 2 в качестве примера представлены экспериментальные кривые (точки) малоуглового рассеяния от раствора ПС – ДЦГ, полученные для температур 41; 29,5 и $25,5^\circ$. Как видно, интенсивность малоуглового рассеяния и профиль дифрактограмм существенно меняются при приближении к критической температуре расслоения. Наблюдаемый рост интенсивности рассеяния носит название критической нейтронной опалесценции, характерной для многих систем в области аномально рас-

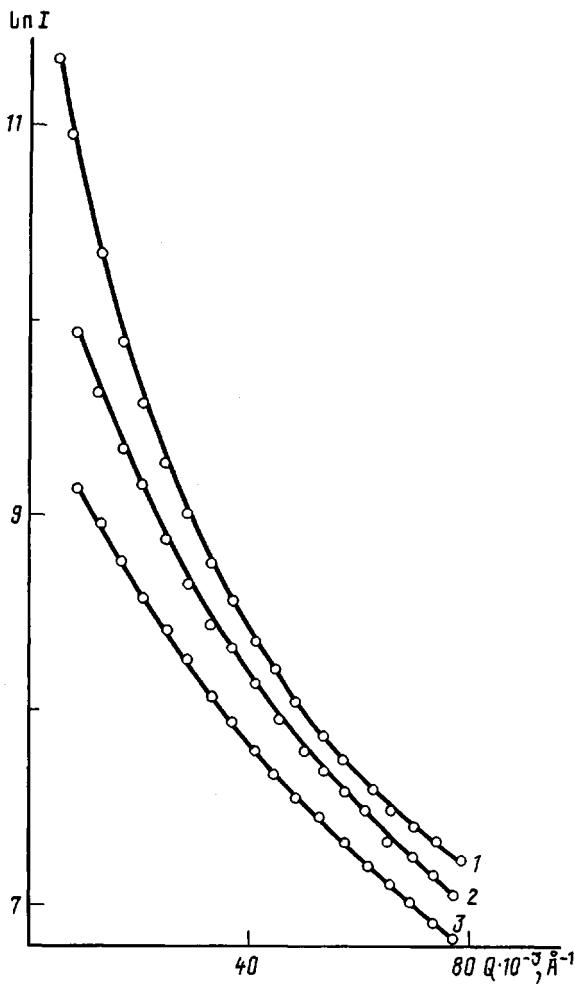


Рис. 2. Интенсивность малоуглового рассеяния раствора ПС – ДЦГ как функция вектора рассеяния при 41 (1); 29,5 (2); 25,5° (3)

тущих флуктуаций (например, область температуры Кюри магнетиков и область смешения полимерных примесей [26–29]). Для расчета радиуса корреляции и интенсивности рассеяния в цулевой угол, которая, как известно, пропорциональна коэффициенту изотермической осмотической сжимаемости χ_t , использовали структурный фактор Ориштейна – Цернике [1]

$$I(Q)/I(0) \sim S(Q) = 1 + Q^2 \xi^2, \quad (1)$$

где $Q = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta$ – длина вектора рассеяния; $I(Q)$ – интенсивность рассеяния при данном Q . Расчетные кривые представлены на рис. 2 сплошными линиями. В результате обработки получили набор ξ и $I(0)$, рассчитанных для всех измеренных температур.

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности рассеяния (нормированной на $I(0)$) от масштабной переменной $Y = Q\xi$ (график Ориштейна – Цернике). В таком представлении все экспериментальные кривые рассеяния должны совпадать, укладываясь на единую кривую. Как видно из приведенных данных, в широком диапазоне температур, включая

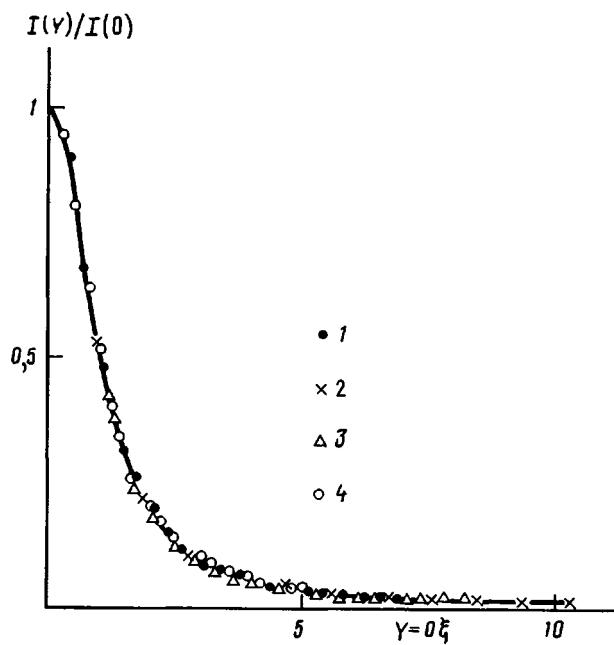


Рис. 3. Нормированная на нулевой угол интенсивность рас-
сения как функция масштабной переменной $Y=Q\xi$ при
23,5° (1); 25,5 (2); 27,5 (3) и 35° (4)

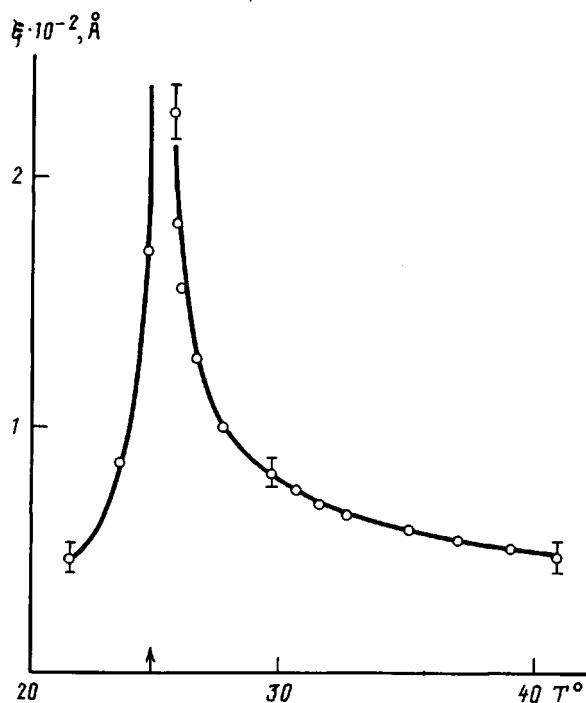


Рис. 4. Зависимость радиуса корреляции от температуры.
Стрелкой показана критическая температура расслоения
раствора

близкие к критической, кривые рассеяния образуют в пределах погрешности эксперимента масштабную зависимость. Это свидетельствует об адекватности выбранного структурного фактора, а также о том, что критическое рассеяние полимерных растворов аналогично наблюдаемому в смесях полимеров и низкомолекулярных растворах во флуктуационной области [26].

Полученные температурные зависимости радиуса корреляции (рис. 4) и интенсивности рассеяния в цулевой угол $I(0)$ обрабатывали по скейлинговым соотношениям

$$\xi = \xi_0 \tau^{-\nu} \quad (2)$$

$$\chi_r \sim I(0) \sim \tau^{-\gamma}, \quad (3)$$

где ν и γ — критические индексы; $\tau = (T - T^{*p}) / T^{*p}$ — приведенная температура. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов дает $\nu = 0,44 \pm 0,05$; $\xi_0 = 13,6 \pm 1,2 \text{ \AA}$ (при $\ln(T - T^{*p}) \geq 0,2$) и $\nu = -0,62 \pm 0,05$; $\xi_0 = 5,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$ (при $\ln(T - T^{*p}) < 0,2$) (рис. 5). Для функции $\chi_r(T)$ имеем $\gamma = 0,8 \pm 0,09$ (при $\ln(T - T^{*p}) \geq 0,2$) и $\gamma = 1,2 \pm 0,09$ (при $\ln(T - T^{*p}) < 0,2$) (рис. 6).

В таблице приведены численные значения критических индексов ν и γ , полученные в рамках теории среднего поля, а также перенормированных расчетов для модели Изинга с $n=1$. Тангенсы угла наклона зависимостей $\xi(T)$ и $I(0) \sim \chi_r(T)$ в двойном логарифмическом масштабе, соответствующие указанным значениям ν и γ , показаны на рис. 5 и 6 непрерывными линиями. Сравнение с полученными экспериментальными данными показывает, что в окрестности 0 -температуры ($41^\circ \geq 0 \geq 25^\circ$) поведение радиуса корреляции и осмотической сжимаемости раствора ПС — ДЦГ описывается среднеполевыми критическими индексами¹. При дальнейшем понижении температуры, что соответствует ухудшению качества растворителя, в области значений $T - T^{*p} \approx 1,6^\circ$ наблюдается переход от среднеполевых к флуктуационным значениям ν и γ . Интересно отметить, что паряду с перенормировкой критических индексов наблюдается и перенормировка соответствующих амплитуд. Так, входящая в скейлинговый закон (2) величина ξ_0 , имеющая в 0 -области значение $13,6 \text{ \AA}$, близка к амплитудам, наблюдаемым в смесях полимеров $\xi_0 = 9-17 \text{ \AA}$ [10, 26], как известно, хорошо описываемых среднеполевой теорией Флори — Хаггинса. Значение ξ_0 вблизи T^{*p} ($\xi_0 = 5,3 \text{ \AA}$), напро-

Теоретические и экспериментальные значения критических индексов раствора ПС — ДЦГ

Условия определения критических индексов	α	β	ν	δ	γ
Теория среднего поля	0	0.5	1	3	0.5
Ренормгруппа (модель Изинга ($n=1$, $d=3$))	0.11	0.325	1.241	4.8	0.63

Эксперимент

Критическая область	$0,11 \pm 0,6$ [11]	$0,330 \pm 0,005$ [11]	$1,2 \pm 0,09$	$4,55 \pm 0,20$ [12]	$0,62 \pm 0,05$
Φ -условия	—	—	$0,8 \pm 0,09$	—	$0,44 \pm 0,05$

Примечание. Экспериментальное значение критического индекса α рассчитывали из экспериментальных значений β^* по формуле $\alpha = 1 - \beta^*$, где β^* — критический индекс сингулярности диаметра.

¹ Полученное значение γ вблизи 0 -температуры несколько меньше предсказываемого теорией среднего поля $\gamma = 1$. Аналогичная ситуация обычно наблюдается и в случае существенно среднеполевых по своему поведению полимерных смесей [26–29]. Объяснение такого отличия требует дальнейших исследований.

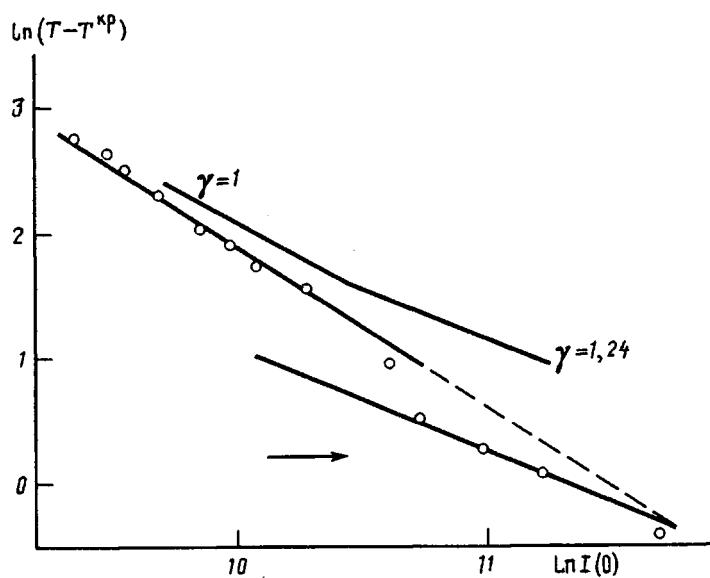


Рис. 5. Температурная зависимость радиуса корреляции в двойном логарифмическом масштабе. Тангенс угла наклона соответствует критическому индексу ν . Показаны прямые, соответствующие среднеполевому и флюктуационному значениям ν . Стрелкой показана граница флюктуационной области критической точки

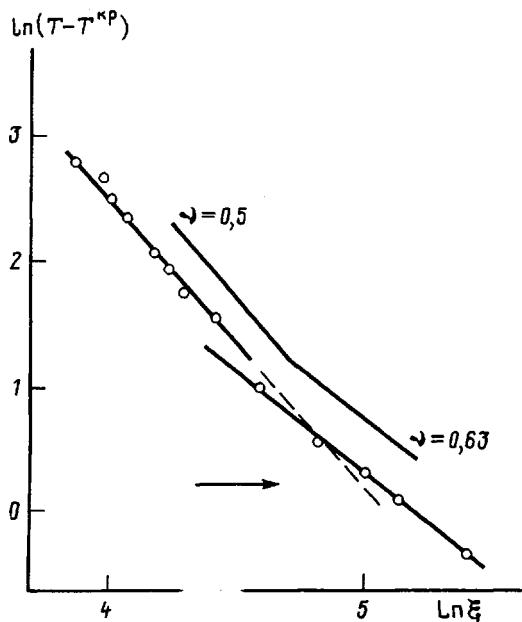


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности рассеяния в нулевой угол в двойном логарифмическом масштабе. Тангенс угла наклона соответствует критическому индексу γ . Показаны прямые, соответствующие среднеполевому и флюктуационному значениям γ . Стрелкой показана граница флюктуационной области критической точки

тив, близко к амплитудам, характерным для флюктуирующих низкомолекулярных растворов в критической области расслоения $\xi_{\text{кр}}=2-5,3 \text{ \AA}$ [5].

Наблюдаемый кроссовер также хорошо согласуется с расчетами на основе критерия Гинзбурга [3]. Как следует из данных работы [6], для растворов ПС в циклогексане величина приведенной температуры τ_x , соответствующая границе флюктуационной области, рассчитанная на основе указанного критерия, описывается формулой $\tau_x = 14,5 M_w^{-0.7}$. Соответствующие значения для $M_w = 1,3 \cdot 10^5$ (в терминах $T - T^{\text{кр}} = T^{\text{кр}} \tau_x$), характеризующие ожидаемую область кроссовера от среднеполевого к флюктуационному поведению, показаны на рис. 5 и 6 стрелками. Приведенные данные свидетельствуют о хорошем согласии теории и эксперимента.

Помимо критических индексов v и γ в таблице представлены также полученные нами ранее для раствора ПС – ДЦГ значения критических индексов α , β и ν . Как видно, соответствующие значения всего набора экспериментальных параметров $\alpha - v$ существенно отличны от предсказываемых теорией среднего поля и близки к результатам ренормгрупповых расчетов для модели Изинга ($n=1$, $d=3$). Кроме того, в пределах экспериментальных погрешностей получены критические индексы для индивидуальных жидкостей и бинарных низкомолекулярных растворов в критической области жидкость – пар и жидкость – жидкость [4]. Такой результат свидетельствует об универсальности поведения полимерных и низкомолекулярных систем в критической области, а также об их принадлежности к единому классу универсальности, соответствующему модели Изинга ($n=1$, $d=3$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973.
2. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флюктуационная теория фазовых переходов. М., 1982.
3. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М., 1980.
4. Аксимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
5. Kumar A., Krishnamurthy H. R., Gopal E. S. R. // Phys. Rep. 1983. V. 98. № 2. P. 57.
6. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 12. P. 6685.
7. Izumi Y., Sawano H., Miake Y. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. № 2. P. 826.
8. Hamano K., Kuwahara N., Kaneko M. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. № 4. P. 1312.
9. Tahahashi M., Nose T. // Polymer J. 1984. V. 16. № 10. P. 771.
10. Schwahn D., Mortensen K., Springer T. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 6078.
11. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1010.
12. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V. // Polymer Commun. 1989. V. 30. № 10. P. 315.
13. Wegner F. J. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 11. P. 4529.
14. Ley-Koo M., Green M. S. // Phys. Rev. A. 1977. V. 16. № 6. P. 2483.
15. Стенли Х., Конильо А., Клейн Я. // Супергетика. М., 1984. С. 41.
16. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V. V. // J. Phys. (France). 1989. V. 50. № 12. P. 1501.
17. Де Жеки Н. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1978.
18. Allen G., Macconnachie A. // Brit. Polymer J. 1977. V. 26. № 1. P. 184.
19. Higgins J. S. // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. № 6. P. 346.
20. Свергин Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986.
21. Stein R. S. // Neutron Scatter. Nineties. Proc. Conf. 1985. P. 335.
22. Sperling L. H. // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 1. P. 1.
23. Lohse D. J. // Polymer News. 1986. V. 12. № 1. P. 8.
24. Agamalyan M. M., Drabkin G. M., Svergun D. I., Feigin L. A. // Preprint LNPI-1599. L., 1990. 35 p.
25. Strazielle C., Benoit H. // Macromolecules. 1975. V. 2. № 1. P. 203.
26. Herkt-Metzky C., Shetlen J. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. № 10. P. 896.
27. Yang H., Shibayama H., Stein R. S., Han C. C. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 1. P. 7.
28. Schwahn D., Mortensen K., Yee-Madeira H. // Phys. Rev. Letters. 1987. V. 58. № 15. P. 1544.

29. Schwahn D., Mortensen K., Yee-Madeira H., Tomas R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 6078.
30. Swislow G., Sun S. T., Nishio I., Tanaka T. // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 44. № 11. P. 796.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук Украины,
Киев

Поступила в редакцию
25.06.91

Институт ядерной физики
Российской академии наук,
Черногорск

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Yu. B. Mel'nikenko, M. M. Agamalyan, V. L. Alekseev,
V. V. Klepko, V. V. Shilov, L. A. Bulavin

CROSSOVER BETWEEN FIELD-AVERAGE
AND FLUCTUATIONAL REGIMES OF SEMIDILUTE SOLUTION
OF MACROMOLECULES

Summary

Temperature dependence of the correlation radius of fluctuations of concentration and isothermal osmotic compressibility of PS solution ($M_w=1.3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \leq 1.06$) in deuteriocyclohexane in the temperature range from θ up to critical poly separation temperature T^{cr} has been studied by the small-angle neutrons scattering method. The values of corresponding indexes v and γ are renormalized from field-average ones in θ -conditions to fluctuational ones near T^{cr} . The observed crossover region from the field-average to critical behaviour of the polymer solution coincides with calculations based on the Ginzburg criterion. The obtained values of critical indexes in the fluctuational region point out, that this polymer-solvent system belongs to the universal class of the Ising model with the order parameter $n=1$ and space parameter $d=3$.