

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ МОНОМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ТЕРМООБРАТИМЫЕ А–В–ГЕЛИ¹

© 1997 г. С. А. Патлаjan, И. Я. Ладыжинский

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 06.03.97 г.

Принята в печать 22.05.97 г.

Рассмотрены бинарные смеси низкомолекулярных мономеров, в которых образуются связи между разноименными мономерами. В приближении деревьев Кели показано, что область двухфазного состояния таких систем является замкнутой, а интервал между верхней и нижней критическими температурами разделения зависит от значений энергий связи и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также от статистического веса образования связи. Рассчитана температурная зависимость пороговой концентрации гелеобразования. Проведен анализ возможных диаграмм состояния системы.

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к изучению поведения термообратимых ассоциатов и гелей обусловлен пониманием ключевой роли различных физических взаимодействий в формировании структуры и свойств смесей полимеров [1–3]. Например, наличие водородных связей может приводить не только к образованию геля, но также влияет на условия фазового равновесия. По мере роста конверсии в ряде случаев возникает фазовое разделение, что наглядно иллюстрируется помутнением среды [4]. При связывании мономеров одного сорта разделение объясняется увеличением эффективного притяжения между ними, что приводит к усилению тенденции к сегрегации сетки и растворителя [5]. Системы, в которых связи образуются между одноименными мономерными единицами, будем называть А–А–системами. Применительно к таким системам в приближении деревьев Кели в работе [2] был разработан метод расчета диаграмм гелеобразования и фазового равновесия. Было, в частности, показано, что в зависимости от температуры и состава смеси возможны следующие четыре состояния системы: однородный золь, однородный гель, двухфазный золь (золь + золь) и гетерогенный гель (гель + золь). В последнем случае одна из фаз системы находится в состоянии геля, а другая – в состоянии золя. Справедливость этих предсказаний была подтверждена эксп

ериментом [6] и результатами численного моделирования [7].

А–А–системы являются наиболее изученными. В то же время связи могут возникать также и между разноименными молекулами А и В. Примерами таких систем могут служить полимерные смеси с водородными связями между макромолекулами разного вида [8] и растворы атактического ПС в сероуглероде [9, 10]. В этих случаях связь между отдельными цепями обеспечивается либо посредством цепей другого вида, либо через молекулы растворителя. Такие системы будем называть А–В–системами, а образующиеся при этом гетерополимерные гели – А–В–гелями.

Тенденция к несовместимости компонентов смеси сопровождается уменьшением пар соседних А– и В–мономеров, что, казалось бы, должно затруднять образование А–В–геля. С другой стороны, понижение температуры увеличивает вероятность образования связи между соседними мономерами А и В и, следовательно, должно увеличивать долю связанных разноименных мономеров. Следует ожидать, что конкуренция двух тенденций будет определять в конечном счете условия возникновения различных состояний в А–В–системах.

В настоящей работе мы рассмотрим бинарные смеси низкомолекулярных мономеров. Это полезно как с методической точки зрения, так и для последующего выявления особенностей, возникающих в диаграммах состояний растворов и смесей высокомолекулярных соединений, которые будут рассмотрены в последующих публикациях. С формальной точки зрения в статье выводятся

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33838а).

условия А–В-перколяции в смеси коррелировано размещенные мономеры двух видов. Как известно, задачи теории перколяции имеют простые аналитические решения лишь в приближении отсутствия циклов, т.е. на деревьях Кели. Это приближение неприменимо, однако, для точного расчета критических индексов вблизи золь–гель–перехода или критической точки фазового равновесия смеси. Тем не менее мы остановимся на этом приближении, поскольку оно представляется адекватным для реализации поставленной здесь цели – установления качественных диаграмм состояний А–В-систем.

МОДЕЛЬ А–В-СИСТЕМЫ

Рассмотрим смесь мономеров двух видов А и В, имеющих функциональность f . Примем, что соседние одноименные мономеры А и А или В и В притягиваются друг к другу с ван-дер-ваальсовыми энергиями $-u_{AA}$ или $-u_{BB}$. В то же время соседние мономеры разных видов А и В могут взаимодействовать двумя разными способами: при определенном их пространственном положении (ориентации) между ними образуется связь с энергией $-E_{AB}$, а в остальных случаях А и В взаимодействуют по закону Ван-дер-Ваальса с энергией притяжения $-u_{AB}$. При этом выполняются следующие неравенства: $E_{AB} > u_{AB} > 0$. Относительное число состояний (вес) пары А и В мономеров, при которых между ними может образоваться связь, равно ρ . Отметим, что время жизни А–В-связи превышает время соответствующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий, если $e^{\beta\Delta E} \gg 1$, где $\beta = 1/k_B T$ и $\Delta E = E_{AB} - u_{AB}$. В этом случае при переходе через порог гелеобразования можно наблюдать скачок механических свойств при условии, если продолжительность эксперимента не превышает время жизни А–В-связей.

Пусть N_A , N_B и μ_A , μ_B – количество и химические потенциалы мономеров сорта А и В соответственно. Тогда статистическую сумму бинарной смеси можно представить в следующем виде [2]:

$$Z_N = \sum_{N_A=0}^N \sum_{conf} e^{\beta[\mu_A N_A + \mu_B (N - N_A)]} Z_{conf}, \quad (1)$$

где $N = N_A + N_B$. Первое суммирование ведется по всем возможным конфигурациям мономеров в смеси при фиксированном значении числа мономеров сорта А. Величина Z_{conf} представляет собой статистическую сумму для произвольной конфигурации системы. Полагая, что имеются N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} пар ближайших А–А-, В–В- и А–В-соседей, и принимая во внимание определенные выше осо-

бенности взаимодействий между мономерами в А–В-системе, найдем

$$Z_{conf} = e^{\beta(u_{AA}N_{AA} + u_{BB}N_{BB})} [(1 - \rho)e^{\beta u_{AB}} + \rho e^{\beta E_{AB}}]^{2N_{AB}} \quad (2)$$

При заданных N и N_A лишь одно из чисел N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} является независимым

$$N_{BB} = \frac{1}{2}fN - fN_A + N_{AA}, \quad N_{AB} = \frac{1}{2}fN_A - N_{AA} \quad (3)$$

С учетом этого статистическая сумма (1) может быть записана как

$$Z_N = e^{\beta(\mu_B - \frac{1}{2}f u_{BB})N} \sum_{N_A=0}^N \sum_{conf} e^{\beta(\mu_{eff}N_A + u_{eff}N_{AA})} \quad (4)$$

Здесь первый множитель задает статистическую сумму чистого растворителя, а второй – статистическую сумму мономеров А с эффективными химическим потенциалом μ_{eff} и энергией взаимодействия u_{eff} . Данное представление эквивалентно стандартному переходу к рассмотрению свободной энергии смешения, принятому в теории растворов [5]. Эффективные химический потенциал и энергия взаимодействия в формуле (4) имеют вид

$$\mu_{eff} = \mu_A - \mu_B + f(u_{AB} - u_{BB}) + \beta^{-1} f \ln(1 - \rho + \rho e^{\beta\Delta E}), \quad (5)$$

$$u_{eff} = u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB} - 2\beta^{-1} \ln(1 - \rho + \rho e^{\beta\Delta E}) \quad (6)$$

При $E_{AB} = u_{AB}$ или $\rho = 0$ эффективная энергия взаимодействия сводится к известному выражению, $u_{eff} = u_0 = u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}$ [5]. Это подчеркивает тот факт, что возникновение связей с энергией $E_{AB} \neq u_{AB}$ приводит к изменению температурной зависимости эффективного параметра взаимодействия χ_{eff}^{AB} :

$$\chi_{eff}^{AB} = \beta u_{eff} = \chi_0 - 2 \ln(1 - \rho + \rho e^{\beta\Delta E}), \quad (7)$$

$$\chi_0 = \beta \Delta E \epsilon, \quad \epsilon = u_0 / \Delta E$$

Отметим, что для А–А-систем эффективный параметр взаимодействия имеет другой вид: $\chi_{eff}^{AA} = \chi_0 + \ln(1 - \rho + \rho e^{\beta\Delta E})$ [2]. Основное отличие здесь проявляется в том, что при достаточно низких температурах χ_{eff}^{AB} будет отрицательным, а χ_{eff}^{AA} – положительным независимо от знака χ_0 .

ФАЗОВОЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЕ СМЕСЕЙ МОНОМЕРОВ С А-В-СВЯЗЯМИ

Известно, что смесь мономеров будет однородной, если эффективный параметр взаимодействия меньше некоторого критического значения $\chi_c > 0$, и, напротив, — двухфазной в области температур, для которых $\chi_{eff} > \chi_c$ [11, 12]; значение параметра χ_c зависит от функциональности мономеров и приведено ниже в формуле (10). Прежде чем подробно изучать свойства рассматриваемой модели смеси с А-В-связями, подчеркнем ее принципиальное отличие от смеси без связей и от смеси, образующей А-А-связь. Полагая в формуле (7) $E_{AB} = u_{AB}$ или $\rho = 0$, можно видеть, что в первом случае двухфазное состояние возможно лишь при положительном значении χ_0 . Во втором случае двухфазное состояние может в принципе возникать при любом качестве растворителя. В частности, даже в хорошем растворителе ($\chi_0 < 0$) χ_{eff}^{AA} будет превышать χ_c при достаточно низких температурах. В то же время для возникновения фазового разделения в А-В-системе условие $\chi_0 > 0$ является обязательным. Сказанное выше иллюстрирует рис. 1, где приведены зависимости χ_{eff}^{AB} , χ_0 и χ_c от $\beta\Delta E$ для разных значений ε и фиксированном $\rho = 0.02$ (при условии $u_0 = const$). Видно, что характерной особенностью функции χ_{eff}^{AB} является наличие максимума при $\chi_0 > 0$.

Условие сосуществования фаз бинарной смеси взаимодействующих мономеров было выведено в работе [2] в приближении деревьев Кели для произвольных μ_{eff} и χ_{eff} . Оно может быть представлено в следующей параметрической форме:

$$\varphi = \frac{y^2 + yz}{y^2 + 2yz + 1}, \quad \mu = y \left(\frac{yz + 1}{y + z} \right)^{f-1}, \quad (8)$$

где

$$z = e^{-\chi_{eff}/2} \quad \text{и} \quad \mu = e^{\beta\mu_{eff}} z^{-f}, \quad (9)$$

а $\varphi = N_A/N$ — доля мономеров А в смеси. Критические значения параметра взаимодействия χ_c и концентрации Φ_c могут быть найдены из условий $d\mu/d\varphi = d^2\mu/d\varphi^2 = 0$ и записаны как

$$\chi_c = 2 \ln \frac{f}{f-2} \quad \text{и} \quad \Phi_c = \frac{1}{2} \quad (10)$$

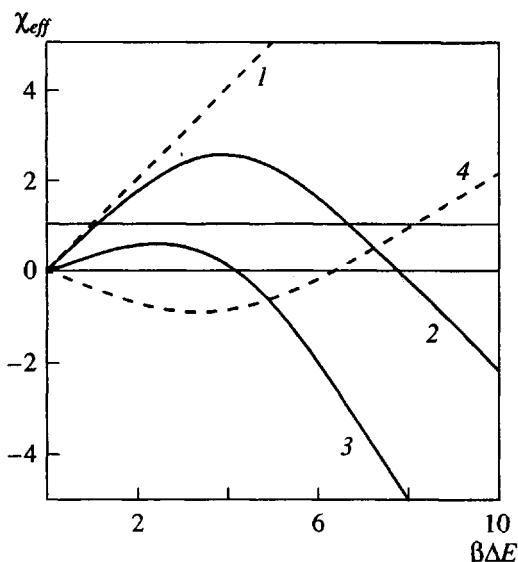


Рис. 1. Зависимость эффективного параметра взаимодействия от $\beta\Delta E$ для различных смесей мономеров: 1 — без связей ($\varepsilon = 1$); 2 — с А-В-связями при $\varepsilon = 1$, $\rho = 0.02$; 3 — с А-В-связями при $\varepsilon = 0.4$, $\rho = 0.02$; 4 — с А-А-связями при $\varepsilon = -0.4$, $\rho = 0.02$. Тонкая прямая показывает критическое значение эффективного параметра взаимодействия.

При спинодальном распаде значение параметра u в формуле (8) определяется из условия $d\mu/d\varphi = 0$ и выражается как [2]

$$y_s = \frac{1}{2z} \left\{ f(1-z^2) - 2 \pm \sqrt{[f(1-z^2)-2]^2 - 4z^2} \right\} \quad (11)$$

Подстановка соотношения (11) в формулу (8) приводит к уравнению спинодали. Форма кривой спинодали зависит от характера температурной зависимости эффективного параметра взаимодействия. Для А-В-систем двухфазная область может возникать лишь в конечном интервале температур вследствие немонотонной зависимости эффективного параметра взаимодействия от температуры при $\chi_0 > 0$. При этом спинодаль принимает замкнутую форму, а верхняя и нижняя критические температуры разделения соответствуют точкам пересечения кривой $\chi_{eff}(\beta)$ и критического уровня χ_c (рис. 1). Данная особенность фазовой диаграммы связана с тем, что с понижением температуры А-В-связи приводят к увеличению совместимости компонентов смеси. Вывод об улучшении совместимости А-В-систем был получен и в работе [13] на основании расчета индикаторы рэлеевского рассеяния света в этих системах.

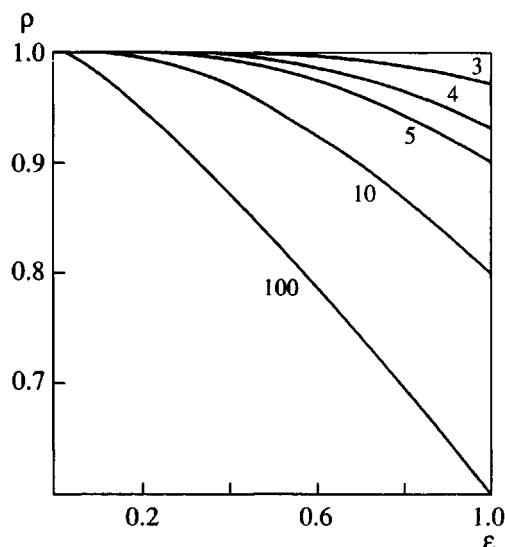


Рис. 2. Границы раздела однородного и двухфазного состояний смеси в плоскости параметров ρ и ϵ . Цифры у кривых соответствуют значениям функциональности мономеров. Двухфазное состояние лежит выше соответствующих кривых.

Для количественного анализа фазовых диаграмм полезно установить критерий существования двухфазной области у бинарной смеси со связями между разноименными мономерами. Как отмечалось выше, достаточным условием этого является выполнение неравенства

$$\max(\chi_{eff}) > \chi_c, \quad (12)$$

для реализации которого необходимо, чтобы $\chi_0 > 0$ (рис. 1). Температура, соответствующая максимуму χ_{eff} , может быть получена из формулы (7) и удовлетворяет соотношению

$$\beta_{\max} = \Delta E^{-1} \ln \left[\frac{(1-\rho)\epsilon}{\rho(2-\epsilon)} \right] \quad (13)$$

Отсюда вытекает еще одно необходимое условие существования двухфазной области

$$\xi = \frac{(1-\rho)\epsilon}{\rho(2-\epsilon)} > 1 \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что при достаточно больших значениях энергии связей существование двухфазной области возможно только тогда, когда вес А–В–связей мал, т.е. при $\rho \ll 1$. В противном случае А–В–связи препятствуют фазовому разделению. Отметим, что соотношение (14) автоматически приводит к упоминавшемуся выше условию $\exp[\beta_{\max}\Delta E] \gg 1$, большей продолжительности жизни связей по сравнению с временем ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Под-

ставляя соотношение (13) в формулу (6) и учитывая условия (12) и (14), приходим к исковому критерию существования двухфазной области

$$u_0 > 0, \quad \xi > 1, \quad \xi^{\epsilon/2} \frac{2-\epsilon}{2(1-\rho)} > \frac{f}{f-2} \quad (15)$$

Выведенный критерий полезен тем, что на множестве значений параметров, характеризующих А–В–систему, позволяет выделить те, при которых данная система является неустойчивой. С учетом формулы (15) на рис. 2 построены границы, разделяющие гомогенные и двухфазные состояния в плоскости параметров ρ – ϵ , для разных значений функциональности мономеров. При фиксированных значениях f двухфазные состояния лежат выше соответствующих кривых.

ДИАГРАММЫ А–В–ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

В этом разделе мы остановимся на выводе критериев гелеобразования в бинарной смеси мономеров, образующих связи между А– и В–мономерами. В начале будем исходить из того, что смесь является однородной. Диаграммы состояния А–В–систем с учетом фазового разделения смеси будут рассмотрены в заключительном разделе.

Пусть мономеры А и В размещаются в узлах деревьев Кели. Вероятность W_{AB} того, что связь соединяет соседние узлы, занятые мономером В и мономером А при условии, что один из узлов занят мономером А, определяется произведением вероятностей двух независимых событий: условной вероятности g_{AB} того, что одним из ближайших соседей А является В, и вероятности p_{AB} возникновения связи между данными мономерами

$$W_{AB} = p_{AB} g_{AB} \quad (16)$$

Условная вероятность g_{AA} того, что одним из соседей мономера А на дереве Кели является однократный мономер А, была найдена в работе [2]. Учитывая, что $g_{AB} = 1 - g_{AA}$, получим

$$g_{AB} = \frac{z}{y+z}, \quad (17)$$

где z задается соотношением (9). Исключая из выражения (17) при помощи формулы (8) параметр y , представим g_{AB} как функцию Φ и z :

$$g_{AB} = \frac{\sqrt{1 + 4\Phi(1-\Phi)(z^{-2}-1)} - 1}{2\Phi(z^{-2}-1)} \quad (18)$$

Отсюда видно, что в пределе высоких температур ($\beta \rightarrow 0$) формула (18) приводится к виду $g_{AB} = 1 - \Phi$, справедливому для случайных (некоррелированных) систем, поскольку с увеличением

температуры пространственные корреляции в расположении мономеров ослабляются. Вероятность p_{AB} образования связи между фиксированной парой ближайших А- и В-мономеров определяется отношением числа состояний с А-В-связями к общему числу возможных состояний и имеет следующий вид:

$$p_{AB} = \frac{\rho e^{\beta E_{AB}}}{(1-\rho)e^{\beta u_{AB}} + \rho e^{\beta E_{AB}}} = \frac{\rho e^{\beta \Delta E}}{1 - \rho + \rho e^{\beta \Delta E}} \quad (19)$$

Если W_{AB} превышает пороговое значение W_g , то рассматриваемая смесь находится в состоянии А-В-геля. Для вычисления W_g введем вероятности Q_A и Q_B того, что А-В-кластер, возникающий в узле дерева Кели, занятом соответственно мономером А или В, является конечным. Эти вероятности удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} Q_A &= 1 - W_{AB} + W_{AB}Q_B^{f-1}, \\ Q_B &= 1 - W_{BA} + W_{BA}Q_A^{f-1}, \end{aligned} \quad (20)$$

где W_{BA} – вероятность того, что связь направлена в узел, занятый мономером А при условии, что она начинается в соседнем узле, занятом мономером В. При этом между W_{AB} и W_{BA} выполняется соотношение

$$\varphi W_{AB} = (1 - \varphi) W_{BA} \quad (21)$$

Вблизи порога гелеобразования (в золь-области) $W_{AB} \approx W_g$, а Q_A и Q_B мало отличаются от единицы, т.е. $Q_A \approx 1 - \eta_A$, $Q_B \approx 1 - \eta_B$, где $\eta_A, \eta_B \ll 1$. Подставляя эти значения в уравнения (20), с учетом соотношения (21) получим

$$W_g = \frac{1}{f-1} \sqrt{\frac{1-\varphi_g}{\varphi_g}} \quad (22)$$

(φ_g – пороговая доля мономеров А, необходимая для образования А-В-геля). Зависимость φ_g от температуры и физических параметров смеси, ΔE и ρ , определяется из соотношений (16), (18) и (22) как

$$\varphi_g = \frac{1}{2} \pm \Delta, \quad \Delta = \sqrt{\frac{1}{4} - \left[\frac{p_{AB}(f-1)}{p_{AB}^2(f-1)^2 - z^{-2} + 1} \right]^2} \quad (23)$$

Знаки плюс и минус в этой формуле соответствуют двум различным ветвям кривой порога А-В-гелеобразования. Из выражения (23) видно, что в координатах концентрация-температура данная кривая симметрична относительно точки $\varphi = 0.5$. Другими словами, всякой температуре, при которой возникает А-В-гель, соответствуют два значения пороговой концентрации φ_g . Это не удивительно, поскольку при достаточно малых (боль-

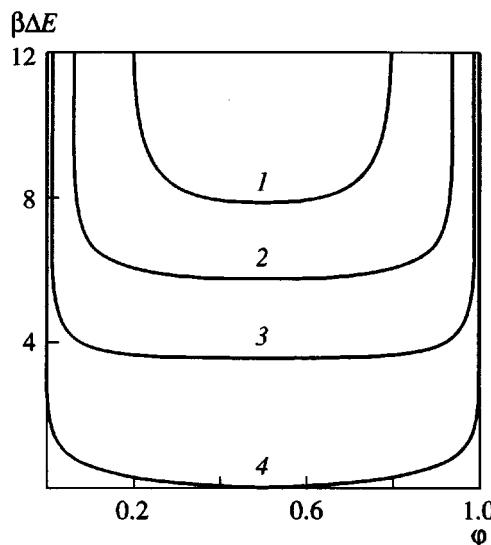


Рис. 3. Пороговые кривые гелеобразования рассчитанные в предположении однородности смеси при $\epsilon = 1$, $\rho = 0.02$ и $f = 3$ (1), 5 (2), 12 (3) и 100 (4).

ших) значениях φ А-В-гель не образуется из-за нехватки мономеров А(В) для формирования необходимого количества А-В-связей. Таким образом, А-В-гель существует в области концентраций, ограниченной неравенствами

$$\frac{1}{2} + \Delta > \varphi > \frac{1}{2} - \Delta \quad (24)$$

Из формул (19) и (23) вытекает, что в пределе высоких температур концентрация гелеобразования выражается как $\varphi_g = 0.5 \pm \sqrt{0.25 - \rho^{-2}(f-1)^{-2}}$, а формула (22) принимает простой вид $W_g = 0.5\rho \pm \sqrt{0.25\rho^{-2} - (f-1)^{-2}}$. При $p_{AB} = 1$ она совпадает с известным результатом для порога случайной А-В-перколяции [14].

Чтобы описываемая картина гелеобразования имела физический смысл, необходимо, чтобы значения φ_g , рассчитанные по формуле (23), были действительными. Для этого подкоренное выражение в соотношении для Δ должно быть неотрицательным. Последнее приводит к ограничению на величину вероятности существования связи между парой соседних А- и В-мономеров:

$$p_{AB} \geq \frac{1}{f-1} (1 + e^{\chi_{eff}/2}) \quad (25)$$

В противном случае гель не образуется. Из выражений (7), (19) и (25), в частности, следует, что для существования А-В-геля при высоких температурах

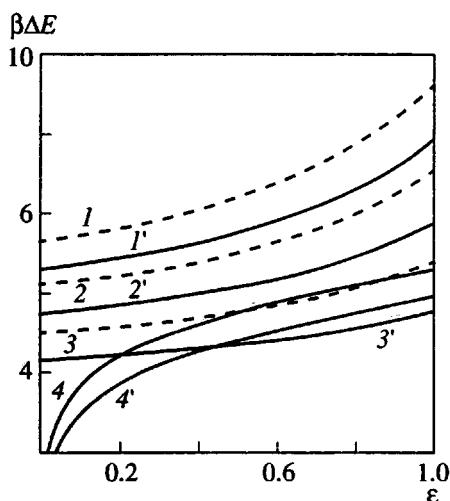


Рис. 4. Зависимости $\beta_{\min}\Delta E$ (1–3, 1'–3') и $\beta_{\max}\Delta E$ (4, 4') от $\beta\Delta E$ для разных значений функциональности мономеров и веса А–В–связи. $f = 3$ (1, 1'), 5 (2, 2'), 12 (3, 3'); $\rho = 0.01$ (1–4), $\rho = 0.02$ (1'–4').

необходимо, чтобы вес А–В–связей удовлетворял неравенствам $1 \geq \rho \geq \frac{2}{f-1}$. Если данное условие не выполняется, то для каждой совокупности значений f , ρ и ϵ существует температура T_{\max} , выше которой А–В–гель возникнуть не может. Значения $\beta_{\min} = 1/k_B T_{\max}$, отвечающие экстремуму кривых гелеобразования, определяются из соотношения (25), если положить в нем знак равенства. Подставляя формулу (7) в выражение (25), получим уравнение для β_{\min}

$$\rho(f-2)e^{\beta_{\min}\Delta E} = 1 - \rho + e^{\beta_{\min}\Delta E\epsilon/2} \quad (26)$$

На рис. 3 представлены пороговые кривые гелеобразования, построенные в предположении однородности смеси для разных значений функциональности мономеров при $\epsilon = 1$ и $\rho = 0.98$. Видно, что с понижением температуры полуширина гель области растет и приближается к постоянному значению, которое зависит лишь от функциональности мономеров

$$\Delta = \frac{(f-1)^2 - 1}{2[(f-1)^2 + 1]} \quad (27)$$

Отсюда следует, что при больших значениях функциональности $\Delta \rightarrow 0.5$ и при достаточно низких температурах область А–В–геля будет захватывать практически весь диапазон составов смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из проведенного анализа следует, что состояние А–В–систем определяется значениями шести параметров: ϕ , f , ρ , ΔE , u_0 и β . Удобно, однако, пользоваться другим набором параметров: ϕ , f , ρ , ϵ и $\beta\Delta E$ (напомним, что $\epsilon = u_0/\Delta E$ и $\Delta E = E_{AB} - u_{AB}$) и представлять диаграммы состояния в координатах $\beta\Delta E$ – ϕ . В этом случае изменение значений ΔE будет приводить лишь к подобным преобразованиям соответствующих диаграмм состояния.

Как отмечалось, в смеси мономеров со связями между разноименными молекулами двухфазное состояние может быть реализовано лишь в определенном диапазоне значений параметров ϵ и ρ (рис. 2). Вне этого диапазона смесь однородна и во всем диапазоне температур и составов может находиться лишь в двух состояниях – однородного золя и однородного геля.

Возникновение фазового разделения существенно меняет картину. Диаграммы состояний в таком случае будут зависеть от взаимного положения критических кривых сосуществования фаз и гелеобразования в координатах $\beta\Delta E$ – ϕ . Их можно приблизенно оценить путем сравнения значений $\beta_{\max}\Delta E$ и $\beta_{\min}\Delta E$, соответствующих положениям максимума эффективного параметра взаимодействия и минимума кривой гелеобразования. На рис. 4 приведены зависимости этих величин от ϵ при разных значениях f и ρ . Видно, что увеличение функциональности мономеров ведет к сближению значений $\beta_{\min}\Delta E$ и $\beta_{\max}\Delta E$ (напомним, что β_{\max} не зависит от f (см. формулу (13))). В свою очередь изменение веса связей между парой А– и В–мономеров слабо влияет на разницу между $\beta_{\max}\Delta E$ и $\beta_{\min}\Delta E$. Таким образом, при практическом анализе особенностей диаграмм состояния А–В–систем достаточно ограничиться рассмотрением влияния на них величины функциональности мономеров при фиксированных значениях ρ и ϵ .

На рис. 5 представлены спинодали (сплошные линии) и пороги гелеобразования (штриховые линии) для смесей мономеров с А–В–связями. Кривые построены для различных значений функциональности f при $\epsilon = 1$ и $\rho = 0.98$. Как видно, возможны две принципиально разные ситуации: кривая гелеобразования пересекает соответствующую спинодаль или эти кривые не пересекаются. В первом случае (соответствующем $f = 3$) в зависимости от температуры и состава смеси возможны следующие три состояния: однородный золь, однородный гель и неоднородный золь (золь + золь). Последнее состояние реализуется в пределах двухфазной области и представляет собой А–В–кластеры, погруженные в две различные по составу среды, обедненные или обогащенные мономерами одного из двух сортов.

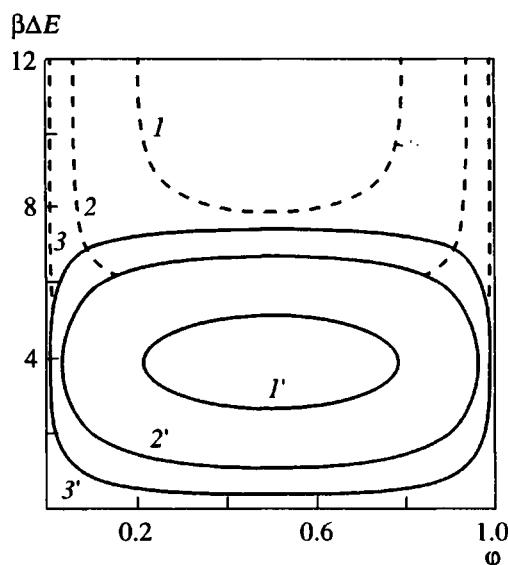


Рис. 5. Пороговые кривые гелеобразования ($1-3$) и спинодали ($1'-3'$) для А-В-смесей ($\varepsilon = 1$, $\rho = 0.02$) при $f = 3(1, I')$, $5(2, 2')$, $12(3, 3')$.

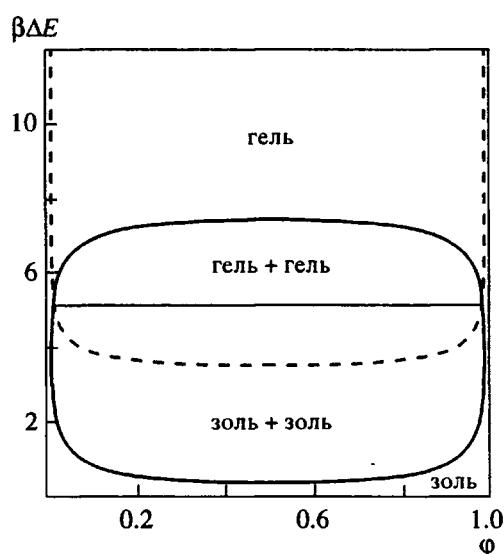


Рис. 6. Диаграмма состояния А-В-смеси при $\varepsilon = 1$, $\rho = 0.02$ и $f = 3$. Сплошная кривая – спинодаль; штриховая линия – пороговая кривая гелеобразования; точечная линия – кривая гелеобразования, рассчитанная в предположении однородности смеси; горизонтальная прямая – граница раздела между состояниями гель + гель и золь + золь.

Если кривая гелеобразования пересекает спинодаль, то следует иметь ввиду, что формула (23), по которой эта кривая была рассчитана, применима только вне двухфазной области (рис. 5). В данном случае к отмеченным выше состояниям

добавляется четвертое – гель + гель, представляющее две фазы, пронизанные А-В-гелем. На рис. 6 в качестве примера изображена такая диаграмма состояния для $f = 12$. Равновесный состав фаз при фиксированной температуре определяется противоположными точками спинодали. Отсюда видно, что температурный диапазон гель + гель- состояния лежит между нижней критической точкой существования фаз и точкой пересечения кривых гелеобразования и спинодали. С ростом функциональности мономеров температурный диапазон, занимаемый гетерогенным гелем, увеличивается. Область неоднородного золя лежит при более высоких температурах – между верхней критической температурой и точкой пересечения критических кривых фазовых разделения и гелеобразования.

Авторы благодарят И.Я. Ерухимовича за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
2. Coniglio A., Stanley H.E., Klein W. // Phys. Rev. B. 1982. V. 24. № 11. P. 6805.
3. Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
4. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. № 1. P. 95.
5. Де Женн П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Tanaka T., Swislow G., Ohmine I. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. № 23. P. 1557.
7. Groot R.D., Agterof W.G.M. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1649.
8. Pearce E.M., Kwei T.K. // Polymer Solutions, Blends, and Interfaces. Ed. by Noda I., Rubish D.N. New York: Elsevier, 1992. P. 133.
9. Francois J., Gan J.Y.S., Guenet J.M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2755.
10. Klein M., Guenet J.M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 3716.
11. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1971.
12. Hill T.L. Introduction to Statistical Thermodynamics. London: Addison-Wesley, 1960.
13. Ерухимович И.Я., Летучий Л.И. // Высокомолек. соед. А., 1979. Т. 21. № 6. С. 1271.
14. Stinchcombe R.B. // J. Phys., Solid State Phys. 1974. V. 7. № 1. P. 179.

Phase Diagrams of a Binary Blend of Monomers Forming Thermoreversible A-B Gels

S. A. Patlazhan and I. Ya. Ladyzhinskii

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

Binary blends of low-molecular-mass monomers with bonding between unlike molecules are considered. It is shown in the framework of the Cayley-tree approximation that the two-phase region of such systems is closed and the interval between the upper and lower critical solution temperatures depends on the bond energy, the van der Waals interaction energies, and the statistical weight of the bond formation. The temperature dependence of the critical concentration of gelation is calculated. The possible phase diagrams of the system are analyzed.