

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ТЕРМООБРАТИМЫЕ ГЕЛИ¹

© 1998 г. С. А. Патлажан

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

Поступила в редакцию 11.08.97 г.
Принята в печать 17.12.97 г.

В приближении модели “дерева” рассмотрены особенности фазового равновесия и гелеобразования раствора линейных макромолекул, образующих физические (водородные) связи между собой и молекулами растворителя. В зависимости от энергии связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также статистических весов связей область двухфазного состояния может характеризоваться одной, двумя или даже тремя критическими температурами фазового разделения. Найдена температурная зависимость пороговой концентрации гелеобразования в области гомогенных состояний раствора. Проведен подробный анализ возможных диаграмм состояний системы.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были рассмотрены термодинамические состояния бинарной смеси низкомолекулярных мономеров, способных к образованию термообратимых гелей за счет физических (например, водородных) связей между молекулами разных типов. Значительно больший практический интерес представляет поведение растворов линейных макромолекул, в которых могут возникать связи между звеньями цепей и молекулами растворителя. Примером таких систем могут служить растворы атактического ПС в серном углероде [2, 3]. Такие системы будем называть А–В-системами. На практике возможны и более сложные ситуации, когда связи возникают как между полимерными цепями, так и между цепями и молекулами растворителя. Системы с таким набором связей будем именовать (А–А) + (А–В)-системами. Можно ожидать, что такие системы будут характеризоваться рядом качественно новых состояний по сравнению с “чистыми” А–А- и А–В-системами.

Диаграммы состояний гелеобразующих А–А- и А–В-растворов линейных макромолекул рассматривали ранее в приближении среднего поля в работах Tanaka [4–7]. Был сделан вывод о том, что золь–гель–переход может сопровождаться особенностями осмотического давления. Этот результат, однако, не согласуется с полученными ранее решениями [8–10]. Кроме того, он противоречит выводу [11] о том, что особенности термоди-

намических функций в точке золь–гель–перехода могут в принципе возникать лишь при учете циклов, образующихся в полимерной сетке. В приближении среднего поля последние, как известно, не рассматриваются.

Отметим, что в рамках термодинамического подхода детальная структура термообратимого геля в области двухфазного состояния раствора не может быть описана, поскольку образующаяся структура зависит от соотношения времен гелеобразования и фазового расслоения. В частности, при быстром гелеобразовании разделение фаз в основном имеет место на масштабе, соизмеримом с межузельными расстояниями [8]. Тем не менее данный анализ представляется необходимым, поскольку указывает на принципиальную возможность появления того или иного состояния системы.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ (А–А) + (А–В)-СИСТЕМЫ

Рассмотрим раствор линейных макромолекул, состоящих из M мономеров типа А, в низкомолекулярном растворителе типа В. Будем полагать, что звенья цепей и молекулы растворителя лежат в узлах дерева Кели с координационным числом f . Данное приближение автоматически приводит к рассмотрению макромолекул, как гауссовых цепей, и пренебрежению циклов в золь- и гель-фракциях. Ограничимся рассмотрением системы, в которой соседние молекулы растворителя В взаимодействуют по закону Ван-дер-Ваальса с

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

энергией $-u_{BB}$. В то же время каждая пара соседних звеньев A, принадлежащих разным цепям, может взаимодействовать между собой двумя способами: при определенном пространственном положении между ними может возникать физическая (водородная) связь с энергией $-E_{AA}$. В ином случае они притягиваются с ван-дер-ваальсовой энергией $-u_{AA}$. Относительное число состояний, при которых образуется связь между парой звеньев A, определяется статистическим весом ρ_{AA} , а ван-дер-ваальсово взаимодействие реализуется с весом $1 - \rho_{AA}$. Взаимодействие звеньев цепей A и молекул растворителя в также определяется двумя видами энергий: энергией физической связи $-E_{AB}$ (с весом ρ_{AB}) и ван-дер-ваальсовой энергией $-u_{AB}$ (с весом $1 - \rho_{AB}$), которые в общем случае отличаются от соответствующих величин для пар звеньев цепей.

Статистическую сумму рассматриваемого раствора можно представить в виде [9]

$$Z_N = \sum_{n \text{ conf}} \sum e^{\beta[\mu_{pol}n + \mu_B(N-nM)]} Z_{conf}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/k_B T$, μ_{pol} и μ_B – химические потенциалы полимерных цепей и молекул растворителя соответственно, а N – полное число узлов на дереве Кели. Первое суммирование ведется по всем возможным конфигурациям системы на решетке при фиксированном значении n числа цепей, а Z_{conf} представляет статистическую сумму для произвольной конфигурации. С учетом определенных выше особенностей взаимодействия между молекулами в (A–A) + (A–B)-системе, Z_{conf} можно представить так:

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

Здесь N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} – число пар ближайших AA-, BB- и AB-соседей. При заданных N , n и f имеют место соотношения

$$N_{BB} = \frac{1}{2} f N - (\tilde{f} + M - 1)n + N_{AA}, \quad (3) \\ N_{AB} = \frac{1}{2} \tilde{f} n - N_{AA},$$

где $\tilde{f} = M(f - 2) + 2$ – эффективная функциональность цепей. Подставляя выражения (2) и (3) в соотношение (1), представим исходную статистическую сумму в однокомпонентном виде

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

$$\mu_{eff} = \mu_{pol} - \mu_B M - u_{BB}(\tilde{f} + M - 1) + \quad (5) \\ + u_{AB}\tilde{f} + \beta^{-1} \tilde{f} \ln(1 - \rho_{AB} + \rho_{AB} e^{\beta \Delta E_{AB}})$$

$$\chi_{eff} = \beta u_{eff} = \chi_0 + \ln(1 - \rho_{AA} + \rho_{AA} e^{\beta \Delta E_{AA}}) - \quad (6) \\ - 2 \ln(1 - \rho_{AB} + \rho_{AB} e^{\beta \Delta E_{AB}})$$

Здесь μ_{eff} и χ_{eff} – эффективные химический потенциал и параметр взаимодействия между цепями. В формулах (5) и (6) приняты следующие обозначения: $\Delta E_{AB} = E_{AB} - u_{AB}$, $\Delta E_{AA} = E_{AA} - u_{AA}$ и $\chi_0 = \beta(u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB})$. Отсюда видно, что образование физических связей между молекулами приводит к достаточно сложным температурным зависимостям μ_{eff} и χ_{eff} . В отсутствие связей между молекулами A и B ($\rho_{AB} = 0$) приходим к задаче, рассмотренной в работе [9] для A–A-систем. На-против, при $\rho_{AA} = 0$ вид χ_{eff} соответствует A–B-системе [1].

Условием фазового расслоения является выполнение неравенства $\chi_{eff} > \chi_c$. Критическое значение эффективного параметра взаимодействия χ_c можно найти из уравнения, определяющего взаимосвязь разности химических потенциалов цепей и молекул растворителя, μ_{pol} и μ_B , с числовой долей $\phi = nM/N$ мономеров A в системе. Исследованное соотношение было найдено в приближении деревьев Кели для произвольных значений μ_{eff} и χ_{eff} в работе [9] и может быть представлено в параметрическом виде

$$\Phi = \frac{R(y^2 + yz)}{Ry^2 + (R+1)yz + 1}, \quad \mu = y \frac{(yz+1)^{\tilde{f}+M-2}}{(y+z)^{\tilde{f}-1}} \quad (7)$$

Здесь $z = e^{-\beta u_{eff}/2}$, $\mu = e^{\beta \mu_{eff}} z^{-\tilde{f}}$ и $R = fM/\tilde{f}$. При помощи соотношения (5) легко показать, что

$$\mu = \exp[\beta\{[\mu_{pol} + \mu_{pol}(0)] - M[\mu_B + \mu_B(0)]\}],$$

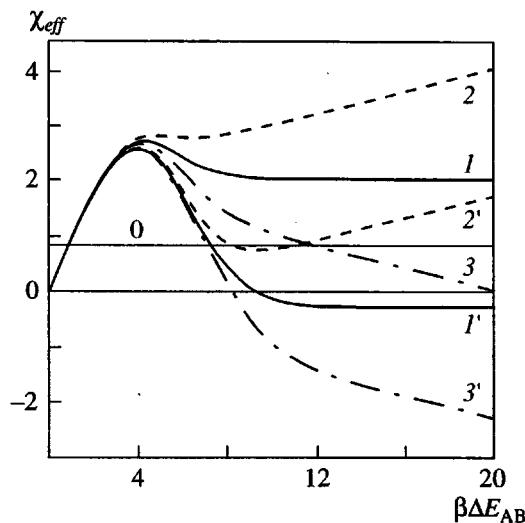


Рис. 1. Зависимости эффективного параметра взаимодействия полимерного раствора ($M = 100$, $f = 3$, $\epsilon = 1$ и $\rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$) от $\beta\Delta E_{AB}$ для различных значений параметров ρ_{AA} и $\Delta E_{AA}/\Delta E_{AB}$. $\rho_{AA} = 3 \times 10^{-3}$ (1–3) и 3×10^{-4} (1'–3'); $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}$ (сплошные кривые), $1.1\Delta E_{AB}$ (штриховые) и $0.9\Delta E_{AB}$ (штрихпунктирные). Прямая 0 соответствует критическому значению эффективного параметра взаимодействия.

где $\mu_{pol}(0)$ и $\mu_B(0)$ – химические потенциалы чистых полимера и растворителя. Отсюда следует, что положение критической точки определяется

$$\text{уравнениями } \frac{\partial \mu}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial \phi^2} = 0.$$

Соответствующие этой точке значения эффективного параметра взаимодействия и концентрации равны

$$\begin{aligned} \chi_c &= 2 \ln \frac{\tilde{f} + M - 1}{[\sqrt{(f-1)(\tilde{f}-1)} - 1] \sqrt{M}} \quad \text{и} \\ \Phi_c &= \frac{R(1 + z_c \sqrt{M})}{R + (R+1)z_c \sqrt{M} + M}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $z_c = e^{-\chi_c/2}$. Из формул (8) видно, что увеличение ММ полимера ведет к уменьшению χ_c и, следовательно, к расширению температурного диапазона существования двухфазной области. Критическое значение Φ_c при этом смещается в сторону малых концентраций полимера, что приводит к асимметрии двухфазной области.

На рис. 1 приведены возможные зависимости χ_{eff} от приведенной обратной температуры $\beta\Delta E_{AB}$ для различных значений величин ΔE_{AA} и ρ_{AA} при

фиксированном значении статистического веса А–В-связи ($\rho_{AB} = 0.02$). Критическое значение параметра взаимодействия χ_c здесь рассчитано для $M = 100$ и $f = 3$. Видно, что могут реализовываться три качественно разные ситуации: функция $\chi_{eff}(\beta)$ может пересекать уровень χ_c в одной, двух и трех точках. Это свидетельствует о том, что в (A–A) + (A–B)-системах могут возникать двухфазные состояния с одной, двумя и тремя критическими температурами фазового разделения соответственно.

Уравнение спинодали задается формулой (7) для Φ , если вместо u в нее подставить параметр [9]

$$\begin{aligned} y_s &= \frac{1}{2zM} \{ F \pm \sqrt{F^2 - 4Mz^2} \}, \\ F &= \tilde{f} - 2 - z^2(\tilde{f} + M - 1), \end{aligned} \quad (9)$$

определяемый из условия $\frac{\partial \mu}{\partial \phi} = 0$.

В отличие от систем, в которых связи возникают только между одноименными или только между разноименными молекулами, в случае (A–A) + (A–B)-систем сформулировать общий критерий возникновения двухфазного состояния затруднительно из-за большого числа независимых параметров, характеризующих систему. Очевидно, однако, что критерий, найденный в работе [1] для А–В-смеси мономеров, может быть использован и в данном случае. Это связано с тем, что увеличение ММ цепей и (или) возникновение А–А-связей ведет лишь к усилению сегрегации и, следовательно, не противоречит условию фазового разделения в (A–B)-системах. Согласно данному критерию, двухфазное состояние заведомо существует при выполнении следующего неравенства:

$$\frac{\epsilon^{1/2}(2-\epsilon)^{1-\epsilon/2}}{\rho_{AB}(1-\rho_{AB})^{1-\epsilon/2}} > \frac{2f}{f-2}, \quad \text{где } \epsilon = \frac{\chi_0}{\beta\Delta E_{AB}} [1].$$

При численном анализе положим $\epsilon = 1$ и $\rho_{AB} = 0.02$, которые удовлетворяют данному неравенству вплоть до $f = 3$.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы раствора линейных макромолекул типа А с $M = 100$ в низкомолекулярном растворителе В с функциональностью $f = 3$, отвечающие различным видам зависимости χ_{eff} от $\beta\Delta E_{AB}$. В случае, когда $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}$ (рис. 2а), эффективный параметр взаимодействия с уменьшением температуры стремится к постоянному значению, равному $\chi_1 = \ln(\rho_{AA}/\rho_{AB}^2)$. Если $\chi_1 > \chi_c$ (рис. 1, кривая 1), фазовая диаграмма характеризуется лишь одной (верхней) критической температурой расслоения. В этом случае при достаточно низких температурах двухфазное состояние возникает в узком концентрационном

коридоре (рис. 2а, кривые 3 и 4). Его ширина зависит от соотношения значений χ_1 и χ_c и может регулироваться путем варьирования значений ρ_{AA} и ρ_{AB} . При $\rho_{AA} = 0$ или $\rho_{AB} = 0$ приходим к фазовым диаграммам для "чистых" А–В- или А–А-систем. В первом случае $\chi_1 < \chi_c$ область фазового расслоения замкнута (рис. 2а, кривая 1) и характеризуется верхней и нижней критическими температурами. В отличие от фазовой диаграммы для А–В-смеси мономеров [1], приведенная здесь спинодаль несимметрична и имеет экстремумы в области малых значений концентрации. В предельном случае раствора со связями только между звеньями полимерных цепей приходим к А–А-системе, рассмотренной в работе [9]. В таком случае спинодали соответствует кривая 6 на рис. 2а.

Если энергия связи между макромолекулами превышает энергию связи цепей с молекулами растворителя, то χ_{eff} может пересекаться с критическим уровнем χ_c в трех точках. Это отвечает трем критическим точкам фазового разделения. Соответствующие фазовые диаграммы представлены на рис. 2б. Здесь, как и следовало ожидать, возникают две области двухфазного состояния, разделенные некоторым температурным зазором. Зазор сужается с уменьшением статистического веса связей между соседними звеньями цепей.

ДИАГРАММЫ (А–А) + (А–В)-ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Рассмотрим критические условия гелеобразования по физическим связям между полимерными цепями, а также между полимерными цепями и молекулами растворителя. Образующийся при этом гель будем называть (А–А) + (А–В)-гелем.

Вначале будем полагать, что рассматриваемая система однородна. Пусть Q_A (Q_B) – вероятность того, что ассоциат связанных молекул с началом в узле дерева Кели, занятом молекулами А(В), является конечным. Q_A и Q_B удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} Q_A &= 1 - W_{AA} - W_{AB} + W_{AA}Q_A^{f-1} + W_{AB}Q_B^{f-1} \\ Q_B &= 1 - W_{BA} + W_{BA}Q_A^{f-1} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь принято, что W_{ij} ($i, j = A, B$) – это вероятность того, что связь направлена в узел, занятый мономером j при условии, что она начинается в соседнем узле, занятом мономером i . Эта вероятность равна $W_{ij} = p_{ij}g_{ij}$, где g_{ij} – условная вероят-

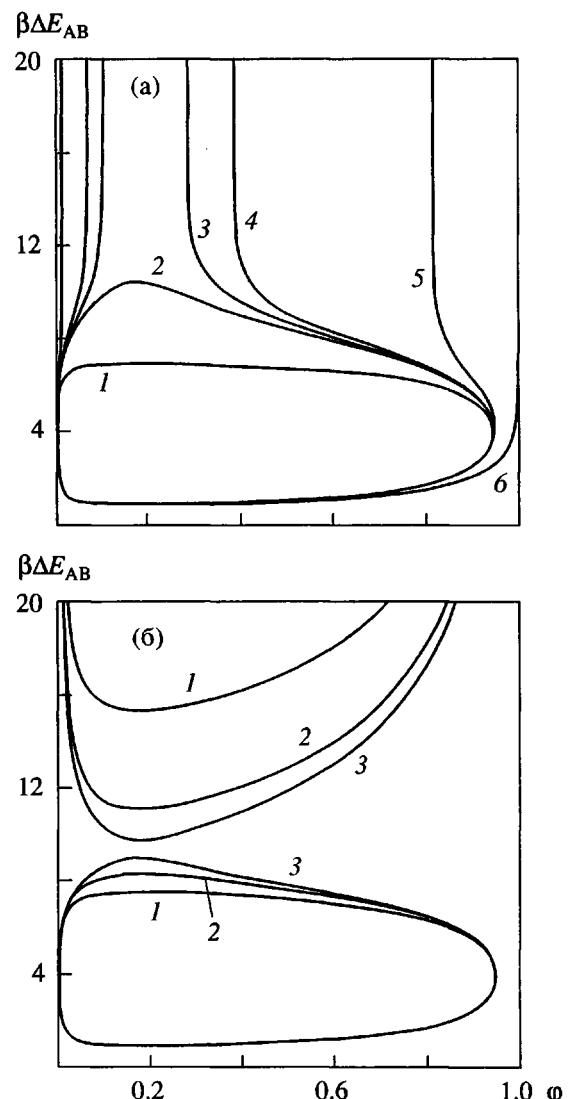


Рис. 2. Спинодали полимерного раствора с (А–А) + (А–В)-связями ($M = 100, f = 3, \epsilon = 1$). а: $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}, \rho_{AA} = 0$ (1), 9×10^{-4} (2), 9.5×10^{-4} (3), 1×10^{-3} (4), 2×10^{-3} (5) при $\rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$ и 1×10^{-3} при $\rho_{AB} = 0$ (6); б: $\Delta E_{AA} = 1.1\Delta E_{AB}, \rho_{AA} = 2 \times 10^{-4}$ (1), 3×10^{-4} (2), 3.3×10^{-4} (3) при $\rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$.

ность того, что одним из ближайших соседей мономера i является мономер j , а p_{ij} – вероятность возникновения связи между данными мономерами.

Условные вероятности g_{ij} удовлетворяют соотношениям $g_{AA} + g_{AB} = 1$ и $\varphi g_{AB} = (1 - \varphi)g_{BA}$. Было показано [9], что для произвольных смесей взаимодействующих молекул в используемом приближении $g_{AB} = \frac{z}{y+z}$, где $z = e^{-\chi_{eff}/2}$. Исключая отсюда при помощи выражения (7) параметр y ,

найдем g_{AB} , как функцию от концентрации и температуры:

$$g_{AB} = \frac{1}{2\phi\zeta} \times \\ \times \left\{ \sqrt{[\phi(1-R) + R]^2 + 4R\phi(1-\phi)\zeta} - \phi(1-R) - R \right\}, \quad (11)$$

где $\zeta = z^{-2} - 1$.

Вероятность p_{ij} зависит от температуры, энергий взаимодействия u_{ij} и E_{ij} между мономерами i и j и весов ρ_{ij} -связей. В нашем случае

$$p_{AA} = \frac{\rho_{AA} e^{\beta E_{AA}}}{(1 - \rho_{AA}) e^{\beta u_{AA}} + \rho_{AA} e^{\beta E_{AA}}} \quad (12)$$

и

$$p_{AB} = \frac{\rho_{AB} e^{\beta E_{AB}}}{(1 - \rho_{AB}) e^{\beta u_{AB}} + \rho_{AB} e^{\beta E_{AB}}}$$

Вблизи порога гелеобразования в золь-области вероятности Q_A и Q_B близки к единице. Их можно представить в виде разложений $Q_A = 1 - \eta_A$, $Q_B = 1 - \eta_B$, где $\eta_A, \eta_B \ll 1$, а вероятности $W_{AA} \equiv p_{AA}(1 - g_g)$ и $W_{AB} \equiv p_{AB}g_g$. Подставляя эти значения в уравнения (10), найдем пороговую вероятность g_g образования геля для фиксированных значений p_{AA} и p_{AB} :

$$g_g = \frac{1 - \Phi_g}{2a_{AB}^2 \Phi_g} \left[a_{AA} + \sqrt{a_{AA}^2 + \frac{4\Phi_g a_{AB}^2 (1 - a_{AA})}{1 - \Phi_g}} \right], \quad (13)$$

$$\Phi_g^{AB} = \frac{1}{2} \frac{(a_{AB}^2 R - \zeta)^2 + 2R(R-1)a_{AB}^2 \pm (a_{AB}^2 R - \zeta) \sqrt{(a_{AB}^2 R - \zeta)^2 - 4Ra_{AB}^2}}{(a_{AB}^2 R - \zeta)^2 + (R-1)^2 a_{AB}^2} \quad (20)$$

При $M=1$ формула (20) сводится к полученному ранее результату [1] для смесей мономеров с А–В-связями. Как и для низкомолекулярных систем, в данном случае область геля ограничена двумя пороговыми концентрациями мономеров при любой температуре, выше некоторого критического значения T_{max} . Кривая А–В-гелеобразования имеет экстремум при условии положительной определенности подкоренного выражения в формуле (20). Физически это значит, что при температурах выше T_{max} образование геля невозможно. Уравнение для определения T_{max} сле-

дует из условия равенства нулю подкоренного выражения (20)

$$a_{AA} = p_{AA}(\tilde{f}-1), \quad a_{AB} = p_{AB}\sqrt{(\tilde{f}-1)(\tilde{f}-1)} \quad (14)$$

Сравнивая выражения (13) и (14) с формулой (11), найдем зависимость пороговой концентрации образования геля с А–А- и А–В-связями от температуры и физических параметров смеси

$$\Phi_g = (G_1 \pm \sqrt{G_1^2 - 4G_2 G_0})/2G_2, \quad (15)$$

где

$$G_2 = \zeta(1 + \zeta)a_{AA}^2 + [(2\zeta R + R - 1)a_{AB}^2 - \\ - \zeta(2\zeta - R + 1)]a_{AA} + (Ra_{AB}^2 - \zeta)^2 + (R - 1)^2 a_{AB}^2 \quad (16)$$

$$G_1 = \zeta(1 + \zeta)a_{AA}^2 + [(2\zeta + 1)Ra_{AB}^2 - \\ - \zeta(2\zeta - 2R + 1)]a_{AA} + (Ra_{AB}^2 - \zeta)^2 + 2R(R - 1)a_{AB}^2 \quad (17)$$

$$G_0 = R(\zeta a_{AA} + Ra_{AB}^2) \quad (18)$$

Знаки плюс и минус в выражении (15) соответствуют двум ветвям кривой порога гелеобразования. Если положить $p_{AB} = 0$, то легко видеть, что полученные формулы приводят к известному результату для А–А-систем [9]

$$\Phi_g^{AA} = \frac{Ra_{AA}z^2}{z^2 [a_{AA}(R+1)-1] + (a_{AA}-1)^2} \quad (19)$$

В отсутствие связей между одноименными молекулами, $p_{AA} = 0$, приходим к пороговой концентрации гелеобразования для высокомолекулярных А–В-систем

$$\rho_{AB}(\sqrt{Mff^{-1}(\tilde{f}-1)(\tilde{f}-1)} - 1)e^{\beta_{min}\Delta E_{AB}} = \\ = 1 - \rho_{AB} + e^{\beta_{min}\Delta E_{AB}\epsilon/2}, \quad (21)$$

где $\beta_{min} = 1/k_B T_{max}$. Соответствующая ей пороговая концентрация гелеобразования равна

$$\Phi_{min}^{AB} = \frac{Mf}{2[M(f-1)+1]} \quad (22)$$

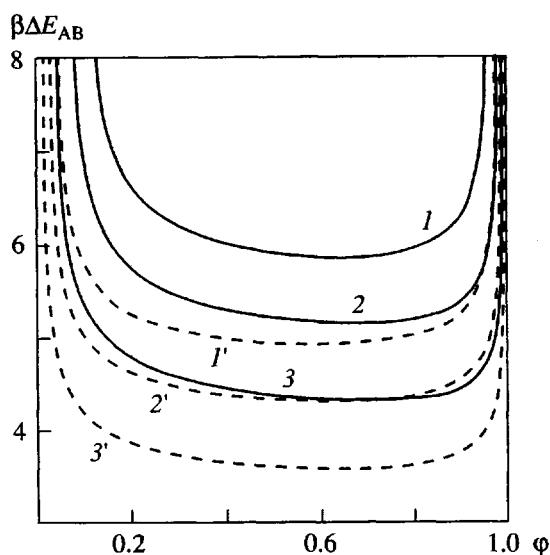


Рис. 3. Пороговые кривые A-B-гелеобразования ($\varepsilon = 1$ и $\rho_{AB} = 0.02$), рассчитанные в предположении однородности полимерного раствора: $M = 3$ (1, 1'); $M = 5$ (2, 2'); $M = 10$ (3, 3'). $f = 3$ (1-3) и 4 (1'-3').

Отсюда видно, что с ростом ММ цепей ϕ_{min}^{AB} смещается в сторону больших значений и критическая температура T_{max} повышается (рис. 3). В пределе очень большой ММ $\phi_{min}^{AB} \rightarrow \frac{f}{2(f-1)}$. Иначе говоря, кривая гелеобразования растворов

макромолекул, образующих связи с молекулами растворителя, несимметрична в плоскости $\phi-\beta$. Степень асимметрии зависит от M и f .

В общем случае, когда связи возникают между разноименными и одноименными мономерами, форма гель-области зависит от соотношения энергий A-A и A-B и статистических весов связей. На рис. 4 представлены пороговые кривые (A-A) + (A-B) гелеобразования для следующих параметров: $M = 100$, $f = 3$, $\varepsilon = 1$. Для простоты принято $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}$. Видно, что с уменьшением ρ_{AA} область геля смещается в сторону меньших температур, переходя в пределе $\rho_{AA} = 0$ к форме, характерной для A-B-геля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущем разделе были найдены условия гелеобразования (A-A) + (A-B)-систем в предположении однородности раствора. Термодинамическая невыгодность такого состояния в определенных температурных и концентрационных диапазонах накладывает ограничения на область существования гомогенного геля. В свою очередь в области двухфазного состояния могут возникать гетерогенные образования, особенности которых могут быть определены при совместном рассмотрении диаграмм гелеобразования и фазового расслоения.

На рис. 5 представлены диаграммы состояний полимерного раствора с A-B-связями для $M = 100$, $f = 3$ и $\varepsilon = 1$. По сравнению с низкомолекулярными

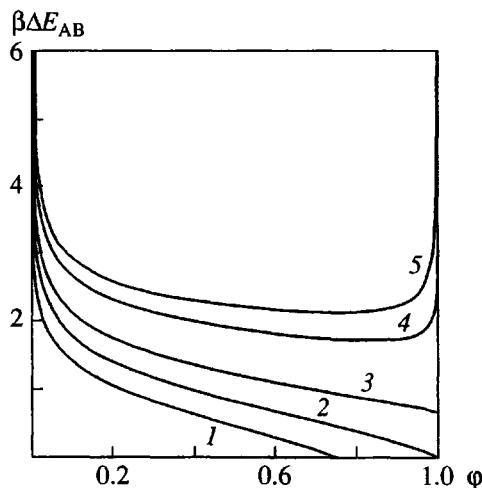


Рис. 4. Пороговые кривые (A-A) + (A-B)-гелеобразования, рассчитанные в предположении однородности полимерного раствора ($M = 100$, $f = 3$, $\varepsilon = 1$ и $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}$). $\rho_{AA} = 2 \times 10^{-2}$ для $\rho_{AB} = 0$ (1) и 1×10^{-2} (2), 5×10^{-3} (3), 1×10^{-3} (4) и для $\rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$ (5).

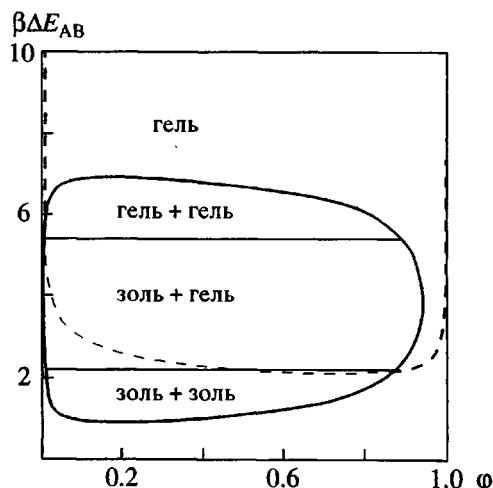


Рис. 5. Диаграмма состояний полимерного раствора с A-B-связями ($M = 100$, $f = 3$, $\varepsilon = 1$ и $\rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$). Сплошные кривые – спинодали, штриховые – кривая гелеобразования. Горизонтальные отрезки соответствуют границам раздела между гель + гель, золь + гель и золь + золь-состояниями.

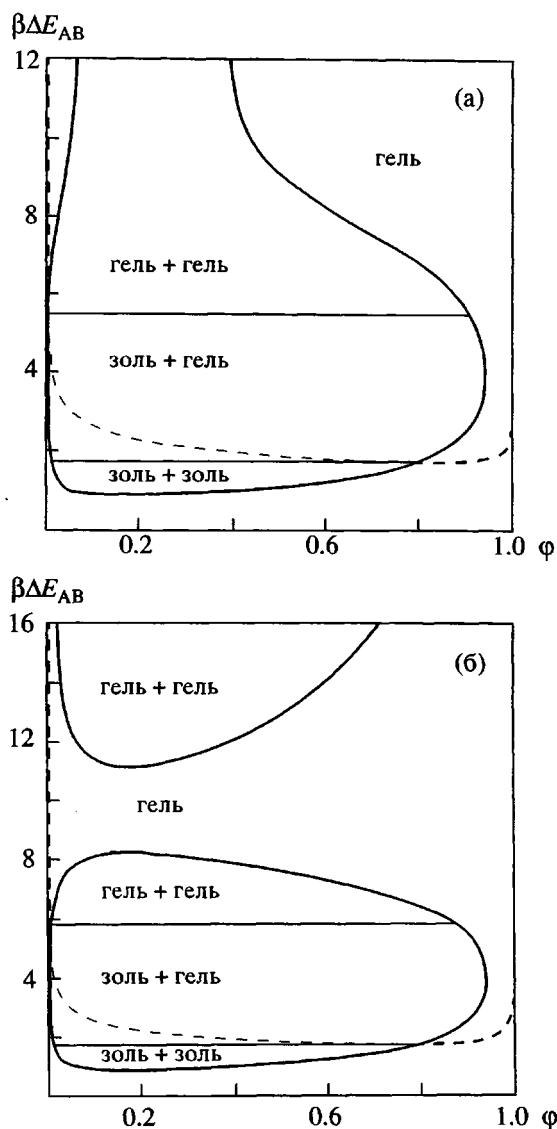


Рис. 6. Диаграммы состояний полимерного раствора с (A–A) + (A–B)-связями ($M = 100, f = 3, \epsilon = 1, \rho_{AB} = 2 \times 10^{-2}$). а: $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}, \rho_{AA} = 1 \times 10^{-3}$; б: $\Delta E_{AA} = 1.1 \Delta E_{AB}, \rho_{AA} = 3 \times 10^{-3}$.

A–B-системами [1] в этом случае появляется новое состояние – смесь двух фаз, одна из которых находится в состоянии золя, а другая – геля (золь + гель). Такое состояние становится возможным вследствие асимметрии кривых спинодали и гелеобразования. Температурный диапазон данной области ограничен точками пересечения спинодали и кривой гелеобразования. Выше и ниже этого состояния в пределах двухфазной области лежат области существования двух гель-фракций (гель + гель) и двух золь-фракций (золь + золь) соответственно. Из рис. 5 видно, что область гомогенного геля ограничена пороговой кривой гелеобразования и верхней ветвью спино-

дали. Вследствие асимметрии кривых спинодали и гелеобразования гомогенный A–B-гель в высококонцентрированных растворах может простираяться вплоть до достаточно высоких температур. В свою очередь существование гомогенного геля при низких температурах объясняется тем, что связывание цепей с молекулами растворителя приводит к увеличению их совместимости в указанном диапазоне температур.

Комбинация A–A- и A–B-связей вносит новые особенности в диаграммы состояний. На рис. 6а приведен пример такой диаграммы для (A–A) + (A–B)-системы при $\Delta E_{AA} = \Delta E_{AB}$. В этом случае концентрационный диапазон, занимаемый гомогенным гелем, разбивается на две части областью двухфазного (гель + гель) состояния, которое простирается вплоть до температуры стеклования системы. Появление такого двухфазного коридора, как отмечалось выше, связано с преобладанием веса A–A-связей над весом A–B-связей, что усиливает тенденцию к сегрегации компонентов раствора.

Если энергия связей между цепями превышает энергию связей между цепями и молекулами растворителя, то область однородного геля по температуре ограничена сверху и снизу двумя двухфазными состояниями (рис. 6б). Область гетерогенного геля + гель-состояния занимает всю низкотемпературную и часть высокотемпературной областей диаграммы состояний. Положения гетерогенных золь + гель и золь + золь-состояний, а также однородного золя на рис. 6а и 6б качественно соответствуют их положениям для “чистых” A–B-систем.

Автор благодарит И.Я. Ерухимовича за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патлажан С.А., Ладыжинский И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1641.
2. Francois J., Gan J.Y.S., Guenet J.-M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2755.
3. Klein M., Guenet J.-M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 3716.
4. Tanaka F. // Macromolecules, 1989. V. 22. № 4. P. 1988.
5. Tanaka F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3784.
6. Tanaka F., Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3943.
7. Tanaka F., Ishida M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. № 16. P. 2663.

8. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
9. *Coniglio A., Stanley H.E., Klein W.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 24. № 11. P. 6805.
10. *Groot R.D., Agterof W.G.M.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1649.
11. *Ерухимович И.Я.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 3. № 9. С. 1004.

Phase Diagrams of the Solutions of Polymers Forming Thermoreversible Gels

S. A. Patlazhan

*Institute of the Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

Abstract—Specific features of phase equilibrium and gelation in the solutions of linear macromolecules forming physical (hydrogen) bonds between themselves and the solvent molecules are discussed in the framework of the “tree” approximation model. A two-phase region may have one, two, or even three critical temperatures of phase separation, depending on the bond energies and van der Waals interactions, as well as on the statistical weights of bonds. The temperature dependence of the threshold concentration of gelation is observed in the region of the homogeneous states of solutions. The possible phase diagrams of the system are analyzed in detail.