

УДК 541.64:536.7

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ПЕРЕХОД И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ТЕРМООБРАТИМЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ¹

© 2000 г. А. В. Ермошкин, И. Я. Ерухимович

Московский государственный университет. Физический факультет
117234 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.01.99 г.

Принята в печать 02.03.99 г.

Рассмотрены растворы полимерных цепей, звенья которых содержат функциональные группы, способные участвовать в термообратимых химических реакциях друг с другом и тем самым сшивать полимер по всему объему системы, формируя термообратимую бесконечную сетку (слабый гель). На основе описания, учитывающего циклообразование на микроскопических (хотя и много больших размера отдельной цепи) масштабах, построены фазовые диаграммы таких растворов. Проведена полная классификация полученных диаграмм по значениям параметров, характеризующих химические и объемные взаимодействия между мономерными звеньями исходных полимерных цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Все огромное разнообразие полимерных гелей можно грубо разделить на два больших класса – сильные и слабые гели. Сильные гели формируются при помощи ковалентных химических связей и являются устойчивыми образованиями по отношению к температурным воздействиям. Слабые гели, напротив, легко меняют свою структуру под воздействием температуры, так как характерные энергии связывания в таких гелях имеют порядок термодинамической температуры. Примером полимеров, способных к образованию слабых гелей, могут служить гетерополимеры, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные мономерные звенья. Под действием гидрофобных взаимодействий соответствующие звенья объединяются в группы, в результате чего происходит сшивание исходного полимера по всему объему системы и формируется бесконечная полимерная сетка (собственно гель).

Другим распространенным примером, который мы и рассмотрим в данной работе, являются полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные реагировать друг с другом, вступая в обратимые химические реакции. Важная зада-

ча, возникающая при рассмотрении такого рода систем, – нахождение условий, при которых образуется бесконечная полимерная сетка. Как показано впервые в работах Flory [1] и Stockmayer [2], при отсутствии внутримолекулярных реакций (т.е. при отсутствии циклов в образующихся молекулах) полимерный гель формируется при определенной конверсии (доле прореагировавших функциональных групп) Γ^* , равной

$$\Gamma^* = \frac{1}{f - 1}, \quad (1)$$

где f – число функциональных групп на одну цепь. Таким образом, при конверсиях $\Gamma < \Gamma^*$ система содержит совокупность молекул, имеющих древовидную структуру и конечный размер (так называемую золь-фракцию), а при $\Gamma = \Gamma^*$ из части молекул золя формируется бесконечная полимерная сетка, масса которой начинает расти при дальнейшем увеличении конверсии. В указанных работах были получены одинаковые ММР, описывающие молекулы золя, причем в работе [1] для этого была использована теория ветвящихся процессов, а в работе [2] – комбинаторный метод. Однако с описанием геля дело обстоит несколько сложнее. Так, согласно Flory, структура геля уже не является древовидной, а неизбежно содержит циклы, тогда как, согласно Stockmayer, гель явля-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда INTAS (грант 95-82).

ется бесконечно большим деревом, заполняющим весь объем системы.

В работах [3, 4] на примере модельной системы f -функциональных мономеров A_f показано, что если даже в области золя циклообразованием можно пренебречь, то в геле данный процесс действительно неизбежен. Описание, предложенное в указанных работах, учитывает циклообразование на микроскопических (правда, много больших размера отдельной цепи) масштабах. Этим оно и отличается от описания Флори, в котором циклизация предполагается происходящей на масштабах порядка размеров системы (бесконечных в термодинамическом пределе). Такое различие, как показано в работе [4], приводит к ряду характерных особенностей фазовых диаграмм этих систем.

Цель настоящей работы – обобщение подхода, предложенного в работах [3, 4], на случай других (более реалистических) полимерных систем, способных к образованию слабых гелей, а также анализ и классификация фазовых диаграмм этих систем, возможных при различных значениях параметров, характеризующих химические и объемные взаимодействия между мономерными звеньями исходных полимеров.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Мы рассматриваем монодисперсную систему линейных полимерных цепей, состоящих из N мономерных звеньев, f из которых содержат по одной функциональной группе А, способных к образованию химических связей А–А в ходе обратимой реакции



Распределение продуктов этой реакции определяется константой равновесия k . Используя подход, предложенный Лифшицем [5, 6], запишем выражение для свободной энергии системы в виде

$$F = F_{str} + F^*, \quad (3)$$

где F_{str} – структурный вклад, определяемый как свободная энергия системы полимерных цепей, в которой отсутствуют объемные взаимодействия между мономерными звеньями, но имеет место термодинамическое равновесие относительно обратимых химических реакций (2). Слагаемое F^* , учитывающее энтропию молекул растворителя и объемные взаимодействия, запишем, используя решеточную теорию Флори [7, 8], согласно которой молекулы растворителя и звенья полимера

блуждают по узлам трехмерной пространственной решетки

$$\frac{F^*}{TV} = \left(\frac{1}{v} - \rho \right) \ln \left(\frac{1 - v\rho}{ve} \right) - \chi v \rho^2 \quad (4)$$

Здесь T и V – термодинамическая температура и объем системы соответственно, ρ – плотность мономерных звеньев, v – объем ячейки решетки, равный объему одного мономерного звена, а χ – параметр Флори–Хаггинса, учитывающий эффективную энергию взаимодействия между мономерными звеньями.

Как уже было упомянуто во введении, структура конечных молекул золя является древовидной, тогда как структура геля – циклизованной, поэтому далее мы проведем последовательное вычисление F_{str}^s и F_{str}^g структурных вкладов в свободную энергию золь- и гель-фракций соответственно, используя методику, предложенную в работе [4]. Сразу же отметим, что под описанием гель-фракции мы будем понимать описание системы за точкой гелеобразования, а не отдельное описание бесконечной полимерной сетки (геля), учитывая, что за этой точкой система содержит как бесконечную сетку, так и молекулы конечных размеров.

ВЫЧИСЛЕНИЕ F_{str}^s

Снова пользуясь подходом Лифшица, запишем выражение для F_{str}^s , в виде

$$F_{str}^s = F_{chain}^s + F_{bond}^s \quad (5)$$

Здесь F_{chain}^s – свободная энергия исходных полимерных цепей, лишенных всяких взаимодействий, но “раскрашенных” с учетом сложных древовидных структур, в которые они реально входят благодаря химическим взаимодействиям между функциональными группами. Выберем следующую процедуру раскрашивания. Если мономерное звено содержит прореагировавшую функциональную группу, то такое звено покрасим в красный цвет. Все остальные звенья (без функциональных групп и с непрореагировавшими функциональными группами) оставим белыми. В дальнейшем мы будем считать, что мономерные звенья изначально обладают такой раскраской и свойствами (красные реагируют только с красными, белые не реагируют вообще). Обозначив через $c(m)$ плотность цепей с

m красными мономерными звеньями, запишем F_{chain}^s в виде

$$F_{chain}^s = \sum_{m=0}^f c(m) \ln \frac{c(m)}{B(m)e}, \quad (6)$$

где коэффициент

$$B(m) = C_f^m = \frac{f!}{(f-m)!m!} \quad (7)$$

равен числу способов, которыми можно покрасить в красный цвет *m* из *f* пронумерованных белых звеньев.

Второе слагаемое в выражении (5) отвечает за вклад взаимодействий между функциональными группами и вычисляется следующим образом. Разорвем все связи, за счет которых мономеры соединены в линейные цепи (химические связи между функциональными группами мы при этом не разрываем). Система, получившаяся после такой процедуры разрываания, будет состоять из белых мономеров, которые в дальнейшем нас интересовать не будут, так как их функциональные группы не являются реакционноспособными, и димеров, состоящих из двух красных мономеров. Обозначив через ρ_r плотность всех красных мономеров, запишем выражение для F_{bond}^s в виде

$$F_{bond}^s = F_{dim}(\bar{\rho}_r) - F_{mon}(\rho_r) \quad (8)$$

($F_{dim}(\bar{\rho}_r)$ – свободная энергия системы идеальных димеров, общая плотность которых $\bar{\rho}_r = \rho_r/2$, а $F_{mon}(\rho_r)$ – свободная энергия системы идеальных мономеров). Если k – константа химической связи между функциональными группами, то

$$\frac{F_{dim}(\bar{\rho}_r)}{TV} = \bar{\rho}_r \ln \frac{2\bar{\rho}_r}{ek}, \quad (9)$$

где множитель 2 под знаком логарифма учитывает симметрию димера. Свободная энергия $F_{mon}(\rho_r)$ равна

$$\frac{F_{mon}(\rho_r)}{TV} = \rho_r \ln \frac{\rho_r}{e}, \quad (10)$$

и, таким образом, для F_{bond}^s получаем

$$\frac{F_{bond}^s}{TV} = -\frac{\rho_r}{2} \ln \frac{k\rho_r}{e} \quad (11)$$

Теперь мы можем переписать выражение (5) для структурного вклада в свободную энергию системы с учетом формул (6) и (11) в виде

$$\begin{aligned} \frac{F_{str}^s}{TV} &= \min \{ \mathcal{F}_{str}^s \}, \\ \mathcal{F}_{str}^s &= \sum_{m=0}^f c(m) \ln \frac{c(m)}{B(m)e} - \frac{\rho_r}{2} \ln \frac{k\rho_r}{e} \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь функция \mathcal{F}_{str}^s минимизируется по переменным $c(m)$ и ρ_r с учетом двух дополнительных условий

$$\begin{aligned} \rho &= N \sum_{m=0}^f c(m) \\ \rho_r &= \sum_{m=0}^f mc(m) \end{aligned} \quad (13)$$

Следуя стандартной процедуре, вводим два дополнительных множителя Лагранжа и минимизируем функцию

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{F}}_{str}^s &= \mathcal{F}_{str}^s + \mu \left(\rho - N \sum_{m=0}^f c(m) \right) + \\ &+ v \left(\rho_r - \sum_{m=0}^f mc(m) \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Приравнивая производные $\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_{str}^s}{\partial c(m)}$, $\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}_{str}^s}{\partial \rho_r}$ к нулю, получаем соответствующие выражения

$$\begin{aligned} c(m) &= z^N B(m) \Phi^m \\ k\rho_r &= \Phi^2, \end{aligned} \quad (15)$$

где введены обозначения

$$z = \exp(\mu), \quad \Phi = \exp(v) \quad (16)$$

Используя соотношения (15), перепишем выражение (12) для структурного вклада в виде

$$\frac{F_{str}^s}{TV} = \frac{\rho}{N} \ln \frac{z^N}{e} + \frac{\rho_r}{2} \quad (17)$$

Далее, подставив выражение для $c(m)$ в формулы (13) и проведя суммирование с учетом явного

вида (7) коэффициента $B(m)$, получим соотношения для ρ и ρ_r ,

$$\begin{aligned}\rho &= Nz^N(1+\Phi)^f \\ \rho_r &= fz^N(1+\Phi)^{f-1}\Phi\end{aligned}\quad (18)$$

Конверсию функциональных групп запишем как

$$\Gamma = \frac{N\rho_r}{f\rho} = \frac{\Phi}{1+\Phi}, \quad (19)$$

а ее связь с полной плотностью ρ – в виде

$$\frac{fk\rho}{N} = \frac{\Gamma}{(1-\Gamma)^2}, \quad (20)$$

что в точности воспроизводит закон действующих масс при отсутствии внутримолекулярных реакций (отсутствии циклов).

Окончательно перепишем выражение (17) для структурного вклада в свободную энергию золя следующим образом:

$$\frac{F_{str}^s}{TV} = \frac{\rho}{N} \ln \frac{\rho}{Ne} + \frac{f\rho}{N} \Phi_s, \quad \Phi_s = \left(\frac{\Gamma}{2} + \ln(1-\Gamma) \right), \quad (21)$$

где зависимость $\Gamma(\rho)$ задается параметрически формулой (20). Полученное выражение для структурного вклада справедливо до точки гелеобразования, т.е. при конверсиях

$$\Gamma \leq \Gamma^*,$$

где Γ^* определено соотношением (1). Если использовать это выражение в постгелевой области, то получится описание Флори, учитывающее циклообразование на масштабах размера системы. Нашей же задачей является учет циклов на микроскопических (хотя и много больших размерах отдельной цепи) масштабах, к чему мы непосредственно и переходим.

Вычисление F_{str}^s

Для учёта циклообразования нам необходимо каким-то образом различать звенья, функциональные группы которых вступают в реакции с образованием циклов. Это можно сделать, перекрасив из красного цвета в зеленый звенья, функциональные группы которых образуют связи, включенные хотя бы в один замкнутый контур (цикл). Всю остальную раскраску оставим прежней. Если теперь $c(m, n)$ есть плотность цепей с m красными и n зелеными звеньями, а ρ_g – полная

плотность зеленых мономерных звеньев, то выражение для структурного вклада F_{str}^s запишется в виде

$$\begin{aligned}\frac{F_{str}^s}{TV} &= \min\{\mathcal{F}_{str}^g\} \\ \mathcal{F}_{str}^g &= \sum_{n=0,2}^f \sum_{m=0}^{f-n} c(m, n) \ln \frac{c(m, n)}{B(m, n)e} - \\ &- \frac{\rho_r}{2} \ln \frac{k\rho_r}{e} - \frac{\rho_g}{2} \ln \frac{k\rho_g}{e}\end{aligned}\quad (22)$$

Здесь в суммировании по числу зеленых звеньев n исключен случай $n = 1$; действительно, так как каждое мономерное звено содержит не более одной функциональной группы, для включения в цикл цепь должна содержать не менее двух зеленых звеньев. Множитель $B(m, n)$ равен числу способов, которыми можно раскрасить f пронумерованных белых звеньев так, чтобы в результате получилось m красных и n зеленых:

$$B(m, n) = C_f^m C_{f-m}^n, \quad (23)$$

где биноминальный коэффициент C_j^i определен выражением (7).

Далее проводим минимизацию функции \mathcal{F}_{str}^g аналогично тому, как это делалось в предыдущем разделе, с учетом трех дополнительных условий

$$\begin{aligned}\rho &= N \sum_{m,n} c(m, n) \\ \rho_r &= \sum_{m,n} mc(m, n) \\ \rho_g &= \sum_{m,n} nc(m, n)\end{aligned}\quad (24)$$

Здесь пределы суммирования по m и n те же, что и в выражении (22). В результате для $c(m, n)$, ρ_r и ρ_g получаем соотношения, аналогичные (15),

$$\begin{aligned}c(m, n) &= z^N B(m, n) \Psi^m \Phi^n \\ k\rho_r &= \Phi^2 \\ k\rho_g &= \Psi^2,\end{aligned}\quad (25)$$

где параметр Ψ возникает из-за введения дополнительного условия на ρ_g .

Далее, подставив выражение для $c(m, n)$ в формулы (24), получим

$$\begin{aligned}\rho &= Nz^N(1+\Phi)^f((1+\delta)^f - f\delta) \\ \rho_r &= fz^N(1+\Phi)^{f-1}\Phi((1+\delta)^{f-1} - (f-1)\delta) \\ \rho_g &= fz^N(1+\Phi)^f\delta((1+\delta)^{f-1} - 1).\end{aligned}\quad (26)$$

параметр циклообразования $\delta > 0$ определяется как

$$\delta = \frac{\Psi}{1+\Phi} \quad (27)$$

Приравнивая отношения ρ_g/ρ_r , полученные из формул (25) и (26) соответственно, найдем зависимость параметра Φ от δ

$$\Phi = \frac{\delta(1+\delta)^{(f-1)} - (f-1)\delta^2}{(1-\delta)(1+\delta)^{(f-1)} + (f-1)\delta^2 - 1} \quad (28)$$

Конверсия функциональных групп, определяемая с учетом зеленых звеньев как

$$\Gamma = \frac{N\rho_r + \rho_g}{f\rho}, \quad (29)$$

может быть записана в виде

$$\Gamma = \left(1 + \frac{\Phi}{\Phi^2 + \Psi^2}\right)^{-1}, \quad (30)$$

а полная плотность мономеров ρ определяется выражением

$$\frac{fk\rho}{N} = \Phi(\Phi + 1) + \Psi^2, \quad (31)$$

которое с учетом формул (27) и (28) дает параметрическую зависимость $\delta(\rho)$.

Выражение для структурного вклада в свободную энергию гель-фракции F_{str}^g теперь окончательно запишем в виде

$$\begin{aligned}\frac{F_{str}^g}{TV} &= \frac{\rho}{N} \ln \frac{\rho}{Ne} + \frac{f\rho}{N} \Phi_g \\ \Phi_g &= \left(\frac{\Gamma}{2} - \ln(1+\Phi) - \frac{\ln((1+\delta)^f - f\delta)}{f} \right)\end{aligned}\quad (32)$$

Замечательным является тот факт, что предел

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \Gamma(\delta) = \frac{1}{f-1} = \Gamma^* \quad (33)$$

равен конверсии гелеобразования. Тем самым подтверждается справедливость нашего утверждения о необходимости учета циклообразования толь-

ко в постгелевой области, характеризуемой значениями параметра $\delta > 0$.

Итак, теперь у нас есть все необходимое для записи полной свободной энергии F .

Окончательное выражение для F

Пусть ϕ есть объемная доля полимера в системе, определяемая как

$$\phi = vp, \quad (34)$$

где v – объем мономерного звена, а g – приведенная константа химической связи

$$g = \frac{k}{v} \quad (35)$$

Тогда выражение (3) для свободной энергии системы F с учетом выражений (4), (21), (32) и в пренебрежении слагаемыми линейными по ϕ перепишется в виде

$$F = \frac{TV}{v} \mathcal{F}, \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_{sbl} + \frac{f\phi}{N} \Phi \quad (36)$$

Здесь приведенная плотность свободной энергии системы цепей с невзаимодействующими функциональными группами

$$\mathcal{F}_{sbl} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \chi \phi^2, \quad (37)$$

а второе слагаемое, в котором

$$\Phi = \begin{cases} \phi_s(\Gamma), & \Gamma \leq \Gamma^* \\ \phi_g(\delta), & \delta > 0, \end{cases} \quad (38)$$

отвечает за вклад взаимодействий между последними. Функции $\phi_s(\Gamma)$ и $\phi_g(\delta)$ определены выражениями (21) и (32) соответственно. Подставляя определения (34) и (35) для ϕ и g в формулы (20) и (31), получим параметрические зависимости $\Gamma(\phi)$ для золя и $\delta(\phi)$ для геля соответственно и тем самым определим зависимость $\phi(\phi)$.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Основной задачей настоящей работы является построение фазовых диаграмм рассматриваемой системы на основе анализа ее поведения в зависимости от температуры. Так как характер поведения свободной энергии F как функции объемной доли полимера ϕ определяется двумя микроскопическими параметрами χ и g , в общем случае зависящими от температуры, именно характер функций $\chi(T)$, $g(T)$ и определяет в конечном счете температурное поведение системы. Важная осо-

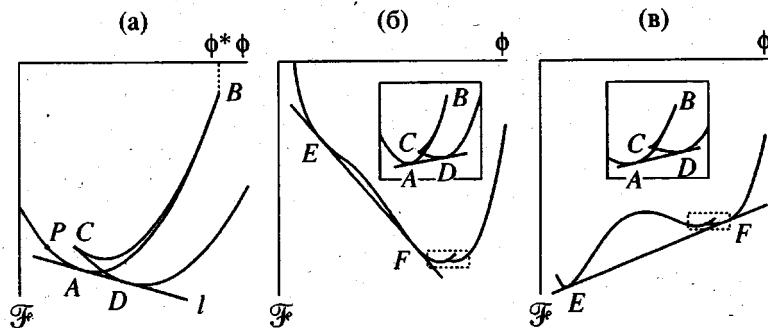


Рис. 1. Типичный вид приведенной плотности свободной энергии \bar{F} как функции объемной доли полимера ϕ . а – вблизи точки гелеобразования ϕ^* при $\chi = 0$; б – с термодинамически неустойчивой областью EF слева от хвоста $ABCD$; в – с термодинамически неустойчивым хвостом $ABCD$ (части графиков, ограниченные штриховыми линиями, показаны в увеличенном виде на вставках).

бенность такого поведения – механизм формирования геля, к описанию которого мы переходим.

Механизм формирования геля

Чтобы разобраться в механизме формирования геля в рассматриваемой нами системе предположим, что функция $\chi(T) \equiv 0$, и рассмотрим поведение приведенной плотности свободной энергии $\bar{F}(\phi)$, заданной выражением (36), вблизи точки гелеобразования, характеризуемой конверсией G^* и объемной долей ϕ^*

$$\frac{fg\phi^*}{N} = \frac{f-1}{(f-2)^2} \quad (39)$$

Типичный вид такой кривой представлен на рис. 1а. Важной ее особенностью является наличие “ласточкиного хвоста” $ABCD$, в котором участки AB и BCD характеризуют золь- и гель-фракции соответственно. Отметим, что впервые такая особенность свободной энергии была получена и проанализирована в работе [9] на основании совершенно других соображений для системы ассоциирующих телехеликов. В нашем случае наличие этой особенности объясняется двузначностью на отрезке $[\phi_C, \phi^*]$ функции $\phi(\phi)$, заданной выражением (38). Крайние точки A и D хвоста определяются из условия касания прямой l и кривой $\bar{F}(\phi)$, а точки B и C соответствуют предельным точкам образования и распада геля. Действительно, пусть при некоторой температуре точка P , характеризуемая объемной долей полимера ϕ в системе, расположена слева от хвоста $ABCD$, который начнет смещаться в отрицательном направлении оси ϕ при изменении температуры. После достижения температуры, при которой точка P попадет внутрь участка AB , произойдет [10] либо расслоение системы на две макроскопические фазы \mathcal{A} и \mathcal{D} , характеризуемые объемными долями ϕ_A и ϕ_D .

соответственно, с образованием геля в фазе \mathcal{D} , либо система перейдет в метастабильное состояние без образования геля. Так как на участке AB вторая производная $\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \phi^2} > 0$ во всех точках (при $\chi = 0$ это действительно так), такое метастабильное состояние может сохраняться вплоть до температуры, соответствующей слиянию точек B и P , после чего произойдет лавинообразное формирование геля во всем объеме системы. При обрат-

ном изменении температуры, если $\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \phi^2} > 0$ во всех точках участка DC , распад геля произойдет в момент слияния точек C и P .

Конечно, такой характер поведения системы является несколько упрощенным, так как предполагалось, что $\chi(T) \equiv 0$. Реальная картина может быть более сложной. Например, возможно расложение системы на две фазы без образования геля, что соответствует появлению слева от хвоста $ABCD$ термодинамически неустойчивой области EF (рис. 1б). Более того, такая неустойчивая область может полностью поглотить хвост, если произойдет слияние точек A и F , после чего образование гель-фазы станет возможным вдали от предельной точки гелеобразования B (рис. 1в). Точка на фазовой диаграмме, в которой возникает неустойчивая область EF , называется критической, а точка, соответствующая слиянию точек A и F – тройной (в этой точке возможно одновременное существование трех фаз). Таким образом, чтобы определить топологию фазовой диаграммы, необходимо указать количество имеющихся на ней критических и тройных точек.

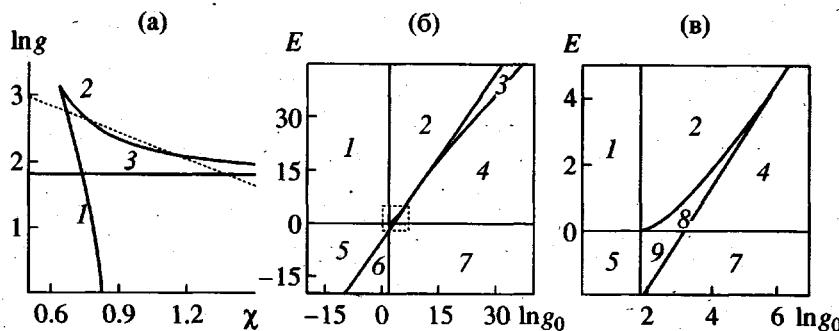


Рис. 2. Для $N = 10, f = 3$. а – топологические линии 1 и 2 – кривые критических и тройных точек, 3 – асимптота к кривой 2 (штриховыми линиями показан возможный ход прямой, заданной выражением (46)); б – топологический портрет системы, где каждая область характеризуется числами (l, m, n) пересечений с топологическими линиями 1, 2, 3 соответственно: 1 – $(1, 0, 0)$, 2 – $(1, 0, 1)$, 3 – $(2, 1, 1)$, 4 – $(0, 1, 1)$, 5 – $(1, 1, 1)$, 6 – $(0, 0, 1)$, 7 – $(0, 0, 0)$; в – увеличенный вид части портрета, ограниченной штриховыми линиями: 8 – $(1, 2, 1)$, 9 – $(1, 1, 0)$.

Анализ топологии фазовой диаграммы

Очевидно, что критическим точкам фазовой диаграммы будут соответствовать условия [10]

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \phi^2} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \phi^3} = 0 \quad (41)$$

Их анализ мы начнем с золя. Используя выражение (36), в котором $\phi = \phi_s$, для формул (40) и (41) соответственно имеем

$$\frac{1}{N\phi(1-\phi)} - 2\chi - \frac{f}{N\phi(1+\Gamma)} \frac{\Gamma}{\Gamma} = 0 \quad (42)$$

$$-\frac{1}{N\phi^2} + \frac{1}{(1-\phi)^2} + \frac{f}{N\phi^2} \frac{\Gamma^2(3+\Gamma)}{(1+\Gamma)^3} = 0, \quad (43)$$

где $\Gamma(\phi)$ задается выражением (20) с учетом определений (34) и (35) для ϕ и g . Из уравнения (43) получим зависимость объемной доли от конверсии, используемой формально как параметр [11]. Подставляя найденное решение в уравнения (20), (42), найдем соответствующую критическим точкам параметрическую зависимость константы равновесия g от параметра Флори–Хаггинса χ , обрывавшуюся при $\Gamma = \Gamma_0$, где Γ_0 – конверсия, при которой критическая точка попадает внутрь хвоста $ABCD$ (рис. 1).

Зависимость $\chi(g)$, соответствующую тройным точкам, мы определяли численно, используя тот факт, что слева от тройной точки в координатах (χ, g) существуют две области расслоения на макроскопические фазы, а справа – одна.

Что касается геля, то детальный анализ, который мы здесь приводить не будем, показывает, что в геле не существует ни критических, ни тройных точек.

На рис. 2а представлен типичный вид кривых критических и тройных точек (вообще говоря, зависящих от степени полимеризации цепи N и числа f функциональных групп на одну цепь). На этом же рисунке проведена прямая, являющаяся асимптотой к кривой тройных точек. Физический смысл данной асимптоты мы объясним несколько позже. Сейчас лишь отметим, что кривые 1, 2 и прямую 3 мы будем называть топологическими линиями.

Далее для простоты предположим, что зависимость $g(T)$ определяется обычным активационным механизмом [12]

$$g = g_0 \exp(-\varepsilon/T), \quad (44)$$

а зависимость $\chi(T)$ – соотношением

$$\chi = \frac{\theta}{2T} \quad (45)$$

Здесь g_0 соответствует безразмерному (в единицах v) объему химической связи, ε – ее энергии, а θ – температура идеального растворителя системы цепей без функциональных групп. Сразу следует отметить, что значение энергии ε может варьироваться в широких пределах, принимая как отрицательные, так и положительные значения (в последнем случае энергия ε , должна рассматриваться как эффективная энергия связи, например, при наличии в системе ингибирующих мономеров [11]). Выражения (44), (45) показывают, что тем-

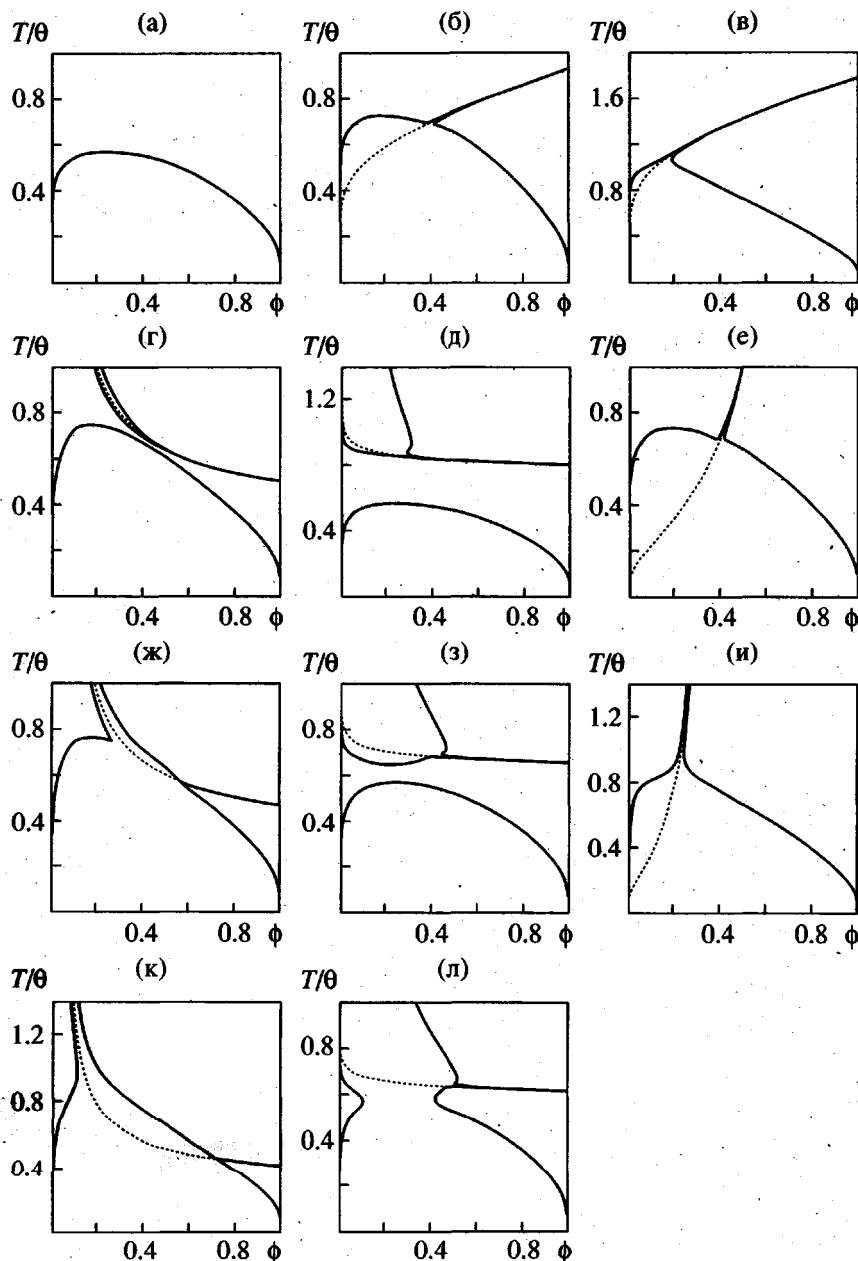


Рис. 3. Типичный вид фазовых диаграмм для $N = 10$, $f = 3$ и значений параметров $\ln g_0$ и E , соответственно равных 5, 5 (а); -1 , -5 (б); -1 , -10 (в); 5, 3.2 (г); 23, 24 (д); 2, -1 (е); 5, 3 (ж); 26, 32 (з), 2.8, -1 (и); 5.2, 2.8 (к); 27, 31 (л). Штриховыми линиями показаны точки, метастабильного фазового перехода первого рода с образованием геля без расслоения на золь- и гель-фазы различной плотности (эти точки соответствуют пересечению кривых AB и CD хвоста $ABCD$, см. рис. 1).

пературная параметрическая зависимость $\ln g$ от χ есть просто прямая линия

$$\ln g = \ln g_0 - E\chi, \quad (46)$$

характеризуемая двумя безразмерными параметрами $\ln g_0$ и E

$$E = 2\varepsilon/\theta \quad (47)$$

Очевидно, что число пересечения прямой (46) с линиями 1 и 2 соответствует числу критических и тройных точек на фазовой диаграмме, причем координаты точек пересечения как раз определяют значения параметров $\ln g$ и χ в соответствующих точках фазовой диаграммы. Физический же смысл точек пересечения кривых 1, 2 с прямой 3 состоит в следующем.

Если при заданном значении параметра $E < 0$ значение $\ln g_0$ достаточно велико (так что прямая (46) лежит выше линии 3 при всех $\chi \geq 0$), то обе границы области на (ϕ, T) -диаграмме, соответствующей фазовому расслоению системы на золь- и гель-фазы, стремятся к своим вертикальным асимптотам $\phi_1(T) = \phi_1(\infty) < \phi_2(\infty) = \phi_2(T)$. С уменьшением $\ln g_0$ обе асимптоты сближаются и сдвигаются вправо, пока не сольются при $\phi = 1, T = \infty$, что соответствует пересечению прямой (46) и линии 3 при $\chi = 0$. При последующем уменьшении $\ln g_0$ указанные границы пересекаются в точке $\phi = 1, T_1 = T(\chi_1)$, где $\chi_1 > 0$ – точка пересечения прямых (46) и 3, а соответствующая температура T_1 определяется при помощи выражения (45). Другими словами, точка $(1, T_1)$ на плоскости (ϕ, T) – точка золь-гель перехода в чистом (несжимаемом) расплаве рассматриваемого полимера. Появление таких точек и является одной из характерных особенностей растворов полимеров с термообратимыми связями между мономерными звеньями.

Если же параметр $E > 0$, то при больших значениях $\ln g_0$ (таких, что прямая (46) пересекается с линией 3 в точке $\chi_1 > 0$) границы области фазового расслоения системы на золь- и гель-фазы, выходят из точек золь-гель-перехода в несжимаемом расплаве $\phi = 1, T = T_1(\chi_1)$ и стремятся к своим вертикальным асимптотам при $T \rightarrow \infty$. При уменьшении $\ln g_0$ температура T_1 растет и становится бесконечной при $\chi_1 = 0$. При дальнейшем уменьшении $\ln g_0$ расслоение на золь- и гель-фазы в системе вообще не наблюдается. Точки золь-гель-перехода несжимаемого расплава, описанные здесь и выше, естественно называть верхними и нижними точками золь-гель-перехода чистого вещества соответственно.

Таким образом, для определения топологии (т.е. числа и характера критических и тройных точек, а также точек золь-гель-перехода чистого вещества) фазовой диаграммы для заданных значений $\ln g_0$ и E достаточно знать количество пересечений прямой (46) с топологическими линиями 1–3, показанными на рис. 2а. Топологический портрет, т.е. разбиение плоскости $(\ln g_0, E)$ на области, соответствующие диаграммам с одной и той же топологией, представлен на рис. 2б, 2в. Как видно, таких областей оказывается девять.

На рис. 3 представлены 11 типичных диаграмм, соответствующих этим девятым различным топологиям. Самая простая диаграмма имеет всего лишь одну верхнюю критическую точку растворения и относится к системам, вообще не претерпевающим золь-гель-перехода (рис. 3а). Далее возможны фазовые диаграммы с верхней точкой золь-гель-перехода чистого расплава и критичес-

кой и тройной точками (рис. 3б) или без последних (рис. 3в), а также аналогичные фазовые диаграммы с уходящим на бесконечность коридором расслоения на золь- и гель-фазы (рис. 3е и 3и) соответственно.

Наконец, фазовые диаграммы с нижней точкой золь-гель-перехода чистого расплава могут быть с одной (верхней) критической точкой растворения и без тройных точек (рис. 3г и 3д), с верхней критической и двумя тройными точками (рис. 3ж), с двумя (верхней и нижней) критическими точками и одной тройной (рис. 3з), а также с одной тройной точкой, но без критических (рис. 3к и 3л).

Таким образом, в настоящей работе показано, что в зависимости от численных значений характерных параметров $\ln g_0$ и E , определяющих термодинамику обратимого образования химических связей между полимерными цепями, возможны различные типы фазовых диаграмм, построенных в переменных (объемная доля – температура), и дана полная классификация всех возможных типов фазовых диаграмм. Мы показали также, что учет циклообразования на масштабах, много больших среднего размера цепи, приводит к появлению весьма специфических особенностей этих фазовых диаграмм – точек золь-гель-перехода в чистом полимерном расплаве. Учет циклообразования на более мелких масштабах является для авторов следующей задачей и будет произведен в других работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3083, 3091, 3096.
2. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 45.
3. Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3. С. 1004.
4. Ерухимович И.Я., Ермошкин А.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 3. С. 979.
5. Лишинец И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
6. Лишинец И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 4. С. 1634.
7. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

9. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7879.
10. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
11. Ерухимович И.Я. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1994.
12. Ishida M., Tanaka F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3900.

Sol-Gel Transition and Phase Equilibrium in Solutions of Linear Polymer Chains with Thermoresponsive Chemical Bonds

A. V. Ermoshkin and I. Ya. Erukhimovich

*Department of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 117234 Russia*

Abstract—A description is proposed for the solutions of polymer chains with segments containing functional groups capable of participating in thermoreversible chemical reactions cross-linking the polymer over the whole volume with formation of a thermoresponsive infinite network (weak gel). This description takes into account cycle formation on a microscopic scale (which is still much greater than the size of a single chain). On this basis, the phase diagrams of the solutions are constructed and their complete classification is given according to the values of parameters characterizing chemical and volume interactions between monomer segments of the initial polymer chains.