

УДК 541.64:536.7:532.73

ВЛИЯНИЕ МНОГОЦЕПНОЙ АГРЕГАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ НА ИХ ТЕРМОДИНАМИКУ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНО ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ¹

© 2001 г. А. Н. Кудлай*, И. Я. Ерухимович**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
117234 Москва, Воробьевы горы

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 04.05.2000 г.
Принята в печать 07.08.2000 г.

Исследовано влияние агрегационного числа на спинодальную стабильность растворов полимерных цепей, несущих на себе небольшую долю химических групп, способных к термообратимой агрегации. Агрегация рассматривается как эффективное притяжение, вклад которого в свободную энергию вычислен в явном виде. Свободная энергия берется в виде суммы агрегационного вклада и энергии решеточного газа Флори–Хаггинса. Найдены качественные различия между ситуациями с агрегационными числами $m = 2, 3$ и >3 . В частности, из-за высокой кооперативности кроссовера при $m > 3$ спинодальные кривые могут иметь два локальных минимума: неагрегационный на $\phi = 0$ и агрегационный на конечной объемной доле полимера. Такое поведение спинодали свидетельствует о возможности появления тройной точки в данных системах.

ВВЕДЕНИЕ

Связи, возникающие между звеньями в полимерных системах (растворах или расплавах), делятся на химические и физические.

Природа физических связей (агрегатов) бывает разной. Такие агрегаты могут представлять собой мицеллы, образованные из боковых гидрофобных групп [1, 2], модифицирующих основные гидрофильные цепи раствора. Другим примером является образование кристаллитов из специальных сегментов цепей [3–5]. Наконец, в качестве сшивящих групп могут выступать ионные кластеры в иономерах [6, 7]. Агрегационное число m , т.е. число активных групп, образующих такие агрегаты, как правило больше двух и, вообще говоря, бывает довольно велико. Важной особенностью таких агрегатов является то, что они с хорошей точностью могут рассматриваться как монодисперсные. Другими словами, агрегаты с агрегационными числами, отличными от некоторого постоянного значения m , практически не образуются.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда INTAS (грант 99-01852), а также DFG (SFB 481).

Теоретические исследования ассоциирующих систем до недавнего времени в основном были направлены на изучение происходящего в них золь–гель–перехода. Несмотря на большое количество работ, посвященных этой задаче, корректное описание постгелевой фазы до сих пор остается дискуссионным. В частности, в работах [8–13] использовано приближение Флори, в котором свободная энергия ассоциирующего полимерного раствора выражается одинаково как в золь-, так и в гель-фазе (при этом подходе переход золь–гель–переход вообще не является фазовым переходом). В работах [14–22] предлагаются различные выражения для свободной энергии золь- и гель-фазы, которые сингулярны в точке золь–гель–перехода, являющегося, таким образом, фазовым переходом.

Не менее интересный вопрос – изучение фазового расслоения в растворах ассоциирующих полимеров [23–26]. Наличие сшивок ведет к дополнительному эффективному притяжению между полимерными цепями, так что фазовое расслоение становится возможным даже в хорошем (для основной полимерной цепи) растворителе [13]. Если ассоциирующие цепи заряжены, оказывается возможным микрофазное расслоение даже в хорошем растворителе [27]. Однако в работах

[13, 19] исследовали только случай бинарных смесей. Попытка обобщения этого рассмотрения на случай произвольного агрегационного числа была предпринята в работах [17, 18] на основе теории Штокмайера. К сожалению, данная теория является неадекватной в постгелевой области, где получаемое с ее помощью значение свободной энергии оказывается значительно завышенным по сравнению с результатом, получаемым в рамках подхода Флори.

Устранение этого недостатка и рассмотрение условий фазового расслоения в полимерных растворах при наличии многоцепной агрегации (мультиагрегации) является целью настоящей работы.

ПОДХОД ЛИФШИЦА И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АГРЕГИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

Рассмотрим раствор гомополимерных цепей, в которых присутствует небольшая доля f_a групп, способных к термообратимому образованию агрегатов из $m \geq 2$ групп. Для простоты предположим, что все образующиеся агрегаты имеют одно и то же агрегационное число m .

Для проведения исследования стабильности однородного состояния раствора необходимо прежде всего найти его свободную энергию. Для этой цели воспользуемся подходом Лифшица [28, 29], базирующимся на существовании иерархии масштабов в полимерных системах. Макромолекулярный масштаб R , на котором происходит статистическое усреднение полимерных конформаций, полагается намного большим низкомолекулярного масштаба r_0 , на котором “сглаживаются” взаимодействия, не имеющие отношения к связности мономеров в цепь. Таким образом, эти усреднения статистически независимы (по крайней мере в главном приближении). Статистическая сумма таких полимерных систем разбивается на два множителя, происходящих из двух независимых усреднений. В результате свободная энергия представляется в виде суммы двух слагаемых совершенно различной природы

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}^* \quad (1)$$

Первый член \mathcal{F}_0 представляет собой свободную энергию “идеальной” полимерной системы с таким же распределением химических связей между мономерами, как и в рассматриваемой системе, но в которой все другие взаимодействия отсутствуют. Этот член описывает нетривиальный энтропийный вклад, обусловленный связностью мономеров в цепь. Если необходим учет этого вкла-

да на конечных масштабах (к примеру, при описании микрофазного расслоения), то для его вычисления необходимо использовать методы, примененные, например в работе [27]. Однако, так как в системах, рассматриваемых в данной работе, возможно только макрофазное расслоение, вклад \mathcal{F}_0 можно рассматривать только на больших масштабах. Хорошо известно, что в таком случае энтропийный член \mathcal{F}_0 представляет собой энтропию “идеального газа”

$$\frac{\mathcal{F}_0}{VT} = \frac{\rho}{N} \ln \left(\frac{\rho \Lambda^3}{e} \right), \quad (2)$$

где через ρ обозначена концентрация мономерных звеньев, V – объем системы, T – температура в энергетических единицах (константа Больцмана принята везде в данной работе за единицу), N – степень полимеризации цепей (рассматривается монодисперсный раствор).

Эффект “всех других взаимодействий” (т.е. всех, кроме обеспечивающих связность мономерных звеньев в цепь) описывается вторым членом \mathcal{F}^* , который может быть легко вычислен в предположении его независимости от распределения химических связей между мономерами (т.е. молекулярно-структурного распределения). Действительно, в этом предположении \mathcal{F}^* может быть отождествлен с вкладом “системы разорванных мономеров”, т.е. модельной низкомолекулярной системы, в которой разорваны все химические связи, а все остальные взаимодействия идентичны “всем другим взаимодействиям” исходной полимерной системы.

(Понятие системы разорванных мономеров, введенное И.М. Лифшицем в пионерской работе [28], имеет смысл в том случае, если масштаб r_0 , являющийся ничем иным как корреляционным радиусом системы разорванных мономеров, мал по сравнению с куновским сегментом a . При соотношении $r_0 \sim a$ необходим учет квазимономерной перенормировки [30]. Соотношение между понятием квазимономеров и классической теоретико-полевой проблемой устранения ультрафиолетовых расходимостей обсуждалось в работе [8].)

В нашем случае энергетическая часть свободной энергии в свою очередь представима в виде двух вкладов

$$\mathcal{F}^* = \mathcal{F}_{FH} + \mathcal{F}_{agg} \quad (3)$$

Первый член \mathcal{F}_{FH} является вкладом в свободную энергию, обусловленным короткодействующими взаимодействиями (т.е. стерическим отталкиванием и ван-дер-ваальсовым притяжением между

мономерными звеньями), эффект которых в нашей работе учтен стандартным образом с помощью решеточной теории Флори–Хаггинса [31]. Выраженный через объемную долю мономеров $\phi = vp$ (v – объем элементарной ячейки решетки), этот вклад имеет вид

$$\frac{\mathcal{F}_{FH}}{TV/v} = (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi), \quad (4)$$

где первый член учитывает стерическое отталкивание, а второй – ван-дер-ваальсово притяжение. Сила этого короткодействующего притяжения количественно характеризуется при помощи параметра Флори–Хаггинса χ . Выражение (4) немедленно следует из равенств:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}_{lattice\ gas}}{TV/v} &= \\ &= \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \end{aligned} \quad (5)$$

и

$$\frac{\mathcal{F}_{lattice\ gas}}{TV/v} = -TS_{id} - F_{FH}, \quad S_{id} = \phi \ln \frac{e}{\phi} \quad (6)$$

Здесь первое равенство является просто выражением для свободной энергии решеточного газа, а второе уравнение переписывает его в аддитивном представлении Лифшица (1), в котором энтропийный вклад выражен через энтропию идеального газа, а энергетический вклад обозначен через F_{FH} . Конечно, с самого начала можно было бы записать свободную энергию Флори–Хаггинса в виде суммы (2) и членов ответственных за взаимодействие (4), однако при этом не было бы объяснено включение в свободную энергию агрегационного члена \mathcal{F}_{agg} .

Аддитивность вкладов в свободную энергию, соответствующих короткодействующим объемным взаимодействиям, может быть обоснована непосредственным переносом рассуждений, представленных выше (1).

Рассмотрим, наконец, второй член в выражении (3). F_{agg} является вкладом в свободную энергию, обусловленным присутствием на полимерных цепях химических групп, способных к агрегации. Аддитивность этого вклада является менее очевидной и ограниченной выполнением следующих условий: характерное расстояние $l_a \sim af_a^{-1/2}$ между двумя соседними по цепи агрегирующими группами должно быть много больше как масштаба r_0 объемных взаимодействий, так и среднего расстояния $r_a \sim (f_a\rho)^{-1/3}$ между агрегирующими группами, принадлежащими любым цепям; объ-

емная доля агрегатов должна быть мала по сравнению с полной объемной долей мономерных звеньев.

Следующим шагом является нахождение выражения для специфически агрегационного вклада \mathcal{F}_{agg} .

Агрегационный вклад в свободную энергию \mathcal{F}_{agg}

В данном разделе представим общий вывод агрегационного вклада \mathcal{F}_{agg} в полную свободную энергию в случае, когда агрегаты состоят ровно из m групп. В духе подхода Лифшица рассмотрим низкомолекулярную систему мономеров A , способных к термообратимому образованию m -меров A_m . В случае $m = 2$ этот процесс представляет собой просто димеризацию, т.е. образование связи $A-A$. В случае произвольного (целого) m такая агрегация может быть описана как обратимая реакция



Наиболее удобным способом математического описания термодинамики такой агрегации является майеровская теория неидеальных газов [32]. В рамках этой теории описание термодинамического поведения системы взаимодействующих частиц производится при помощи производящей функции всех связанных диаграмм $\chi(z)$. В нашем случае естественным является пренебрежение всеми взаимодействиями между мономерами и агрегатами, кроме образования и распада последних. Тогда, очевидно, функция $\chi(z)$ представляет собой просто сумму двух слагаемых, описывающих вклады мономеров и агрегатов (m -меров)

$$\chi(z) = z + Kz^m \quad (8)$$

Здесь $z = \Lambda^{-3}\exp(\mu/T)$ обозначает подвижность мономеров A (μ и Λ являются химическим потенциалом мономеров и длиной тепловой волны де Броиля соответственно), K – агрегационная константа, которую для дальнейших применений оказывается удобным переписать так:

$$K = k^{m-1}/m \quad (9)$$

Для получения явного выражения свободной энергии рассматриваемой термодинамически равновесной реагирующей смеси используем хорошо известные соотношения [32, 33], которые можно рассматривать как параметрическое задание давления

системы P , являющейся функцией полной концентрации ρ_a агрегирующих мономеров

$$\rho_a = z \frac{\partial \chi(z)}{\partial z} = z + k^{m-1} z^m \quad (10)$$

$$P/T = \chi(z) = z + k^{m-1} z^m / m \quad (11)$$

Для дальнейшего анализа удобно ввести приведенные величины, в которых уравнения (10) и (11) принимают вид

$$\tilde{\rho}_a = \tilde{z}(1 + \tilde{z}^{m-1}), \quad \tilde{P}/T = \tilde{z}(1 + \tilde{z}^{m-1}/m), \quad (12)$$

где волна над величиной обозначает ее приведение по правилу: $\tilde{x} = kx$.

Равенство (10) определяет активность мономеров z как функцию их концентрации ρ_a и, следовательно, химического потенциала μ

$$\frac{\mu(\rho_a)}{T} = \ln(z(\rho_a)\Lambda^3) = \ln(\rho_a\Lambda^3) - \ln(1 + \tilde{z}^{m-1}) \quad (13)$$

Далее, используя выражения (11), (13) и фундаментальное термодинамическое соотношение

$$\mathcal{F}(N_A, V) = V(\rho_a\mu(\rho_a) - P(\rho_a)), \quad (14)$$

приходим к следующему выражению для свободной энергии рассматриваемой системы как явной функции от ρ_a :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{TV} &= \rho_a \ln\left(\frac{\rho_a\Lambda^3}{e}\right) + \\ &+ \rho_a(z)\left(\frac{m-1}{m} \frac{\tilde{z}^{m-1}}{1 + \tilde{z}^{m-1}} - \ln(1 + \tilde{z}^{m-1})\right) \end{aligned} \quad (15)$$

С другой стороны, в соответствии с подходом Лифшица, эта свободная энергия может быть представлена в виде суммы

$$\frac{\mathcal{F}}{TV} = F_{id}(\rho_a) + F_{agg}(\rho_a), \quad (16)$$

где первый член в правой стороне равенства (16) – плотность свободной энергии идеальной системы невзаимодействующих (т.е. в нашем случае неагрегирующих) мономеров

$$F_{id}(\rho_a) = \rho_a \ln\left(\frac{\rho_a\Lambda^3}{e}\right) \quad (17)$$

и есть ничто иное, как первый член правой стороны уравнения (15). Следовательно, искомый агрегационно обусловленный вклад в полную сво-

бодную энергию $F_{agg}(\rho_a)$ дается последним членом уравнения (15)

$$F_{agg}(\rho_a) = \rho_a(z)\left(\frac{m-1}{m} \frac{\tilde{z}^{m-1}}{1 + \tilde{z}^{m-1}} - \ln(1 + \tilde{z}^{m-1})\right) \quad (18)$$

Для дальнейшего использования удобно представить полученные результаты в терминах конверсии p , т.е. экспериментально наблюдаемой доли групп агрегировавших в m -мерные частицы, а не теоретической агрегационной константы k . Для этого заметим, что в соответствии с общим майеровским формализмом концентрации ρ_1 и ρ_m мономеров и их m -мерных агрегатов соответственно даются выражениями

$$\rho_1 = z, \quad \rho_m = K \frac{\partial \chi}{\partial K} = K z^m = \frac{z \tilde{z}^{m-1}}{m} \quad (19)$$

С другой стороны, по определению конверсии имеем $p = m\rho_m/\rho_a$. Используя выражение (10) для активности z как функции ρ_a , приходим к соотношениям

$$\begin{aligned} p &= \frac{\tilde{z}^{m-1}}{1 + \tilde{z}^{m-1}}, \\ F_{agg}(\rho_a) &= \rho_a(z)\left(\frac{m-1}{m} p + \ln(1-p)\right) \end{aligned} \quad (20)$$

Как следует из формул (10) и (20), конверсия p и агрегационная свободная энергия на одну агрегирующую частицу зависят только от приведенной концентрации агрегирующих групп $\tilde{\rho}_a = k\rho_a$. Уравнения (10) и (20) обобщают закон действующих масс на случай m -мерных агрегатов. Все полученные величины можно написать в явном виде для случая $m = 2$

$$\rho_a = z + kz^2, \quad \tilde{z} = \frac{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} - 1}{2}, \quad (21)$$

$$p_2 = \frac{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} - 1}{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} + 1}$$

$$\begin{aligned} F_{agg}(\rho_a, p) &= \rho_a\left(\frac{p_2}{2} + \ln(1-p_2)\right) = \\ &= \rho_a\left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} - 1}{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} + 1} - \ln\frac{\sqrt{1 + 4\tilde{\rho}_a} + 1}{2}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

Выражение (22) для агрегационно обусловленного вклада в свободную энергию, насколько нам известно, было впервые получено в работе [34] при рассмотрении образования полимерной глобулы путем термообратимого сшивания части звеньев

цепи. Эквивалентные выражения также можно найти в более поздних работах [8–13]. Проведенное выше рассмотрение обобщает эти результаты на случай m -мерной агрегации.

Таким образом, полная свободная энергия раствора полимеров с присутствующими на них агрегирующими группами может быть записана следующим образом:

$$\frac{\mathcal{F}}{TV/v} = \frac{\phi}{N} \ln\left(\frac{\phi\Lambda^3}{e}\right) + [(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)] + f_a\phi\left(\frac{m-1}{m}p + \ln(1-p)\right) \quad (23)$$

УСЛОВИЯ СПИНОДАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Целью настоящей работы является нахождение спинодалей системы, т.е. таких условий, при которых однородное состояние системы становится абсолютно неустойчивым к флуктуациям концентрации, так что оно не может существовать даже как метастабильное. Преимущество нахождения именно спинодалей (а не бинодалей) заключается в простоте. Действительно, как хорошо известно, для нахождения спинодали необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \phi^2} = 0 \quad (24)$$

Принимая во внимание результат для полной свободной энергии (23), это уравнение легко переписывается для нашего случая:

$$S(\phi, \chi) \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \phi^2 TV/v} = \\ = \frac{1}{\phi N} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi - \frac{f_a}{\phi} \frac{(m-1)p}{1+(m-1)p} = 0 \quad (25)$$

Поясним происхождение членов в этом выражении. Первый член спинодальной функции $S(\phi, \chi)$ соответствует идеальному газу полимерных цепей в свободной энергии, второй член отражает наличие стерического отталкивания в свободной энергии Флори–Хаггинса, т.е. эффект исключенного объема, а константа χ характеризует ван-дер-ваальсово притяжение. Наконец, наличие агрегационных групп на полимерах влияет на спинодальную устойчивость рассматриваемых систем через последний, специфически агрегационный член. Отрицательный знак этого агрегационного вклада указывает на то, что присутствие агрегирующих мономеров на цепях приводит к эффективному притяжению между мономерными звенями. За-

метим, что эффективно это агрегационное притяжение действует между всеми мономерными звенями, а не только способными к образованию агрегатов. В этом смысле можно сказать, что введение в систему агрегирующих групп приводит к эффективной перенормировке параметра χ , т.е. появлению дополнительного вызванного агрегацией параметра χ_{agg}

$$2\chi_{eff} = 2\chi + 2\chi_{agg} \quad (26)$$

$$2\chi_{agg} = \frac{f_a}{\phi} \frac{(m-1)p}{1+(m-1)p} \quad (27)$$

С методологической точки зрения для выделения эффектов сшивок и ван-дер-ваальсовых взаимодействий удобно ввести следующую терминологию: будем называть растворитель "хорошим" или "плохим" исключительно в зависимости от значения параметра Флори–Хаггинса χ ($<1/2$ или $>1/2$ соответственно), характеризующего взаимодействия полимер–растворитель и полимер–полимер (т.е. для соответствующей полимерной системы без сшивок). Как будет показано в дальнейшем, наличие агрегирующихся групп может приводить к тому, что агрегирующий раствор испытывает фазовое разделение в хорошем (именно в указанном выше смысле) растворителе.

Выражение (27) для $2\chi_{agg}$ показывает, что сила этого агрегационного притяжения возрастает с увеличением f_a , p или m . Это вполне естественно, так как повышение любого из этих параметров (при постоянном ϕ) приводит к более плотному сшиванию полимерного раствора. С другой стороны, при постоянных значениях указанных параметров влияние процесса агрегации на спинодальную устойчивость сильнее для более разбавленных растворов (т.е. при меньших объемных долях ϕ), что является энтропийным эффектом. Сразу заметим, что хотя данные выводы являются формально правильными и, безусловно, полезными для общего понимания ситуации, однако они прямо не относятся к реальным экспериментально получаемым спинодалиям, так как конверсия p (описывающая степень агрегации) зависит от свойств раствора через объемную долю ϕ и константу агрегации k , а значит, и температуру.

СПИНОДАЛИ АГРЕГИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Форма спинодальной функции $S(\phi, \chi)$, записанной через конверсию p , чрезвычайно проста. Поэтому представляется разумным сначала изучить поведение конверсии p , которую в соответствии с формулами (12) и (20) можно формально рассма-

тривать как функцию двух независимых переменных $k\phi_a$ и m , а уже затем приступить к анализу спинодальных кривых (при расчете которых конверсия не может рассматриваться как независимая переменная). Соответствующие графики функции $p(k\phi_a)$ для различных значений агрегационного числа m представлены на рис. 1. Из них следует, что конверсия является монотонно возрастающей функцией $k\phi_a$ для любого значения m . Также видно, что все кривые пересекаются в точке ($k\phi_a = 2$, $p = 0.5$) (в формулах (12) и (20) это отвечает $\tilde{z} = 1$). Вдали от этой точки для конверсии справедливы следующие асимптотики:

$$p \approx \begin{cases} (k\phi_a)^{m-1} & k\phi_a \ll 1 \\ 1 - (k\phi_a)^{-(m-1)/m} & k\phi_a \gg 1 \end{cases} \quad (28)$$

Асимптотика для малых значений $k\phi_a$ показывает, что при больших агрегационных числах m конверсия начинает резко возрастать при $k\phi_a \approx 1$. Такое поведение следует интерпретировать как проявление, при $\phi^* = 1/(k\phi_a)$ баланса энергетического выигрыша и энтропийного проигрыша, получаемым при образовании агрегатов. Приведенные графики также показывают, что роль агрегационного числа в основном сводится к контролированию резкости начала агрегационного процесса при $k\phi_a \approx 1$ (это также видно из асимптотик (28)). При этом изменения конверсии при изменении m вне кроссоверной области $k\phi_a \approx 1$ (т.е. либо для слабо, либо для сильно сшитых растворов) относительно невелико. Это позволяет прийти к важному выводу, что агрегационное число m контролирует кооперативность агрегационного кроссовера.

Растворы с полностью агрегированными группами ($p = 1$)

В соответствии с результатами предыдущего раздела при увеличении агрегационного числа кроссовер между неагрегированным ($p = 0$) и полностью агрегированным ($p = 1$) состояниями раствора становится более резким, поэтому начнем анализ спинодальных кривых с рассмотрения этих двух предельных случаев. Первый тривиален, однако второй заслуживает специального рассмотрения и будет играть роль важной референтной системы для дальнейшего анализа. Полагая $p = 1$ в уравнении (25), получаем спинодальное уравнение

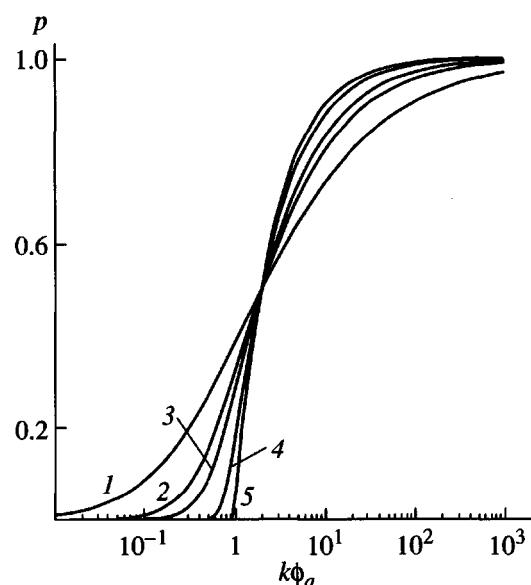


Рис. 1. Конверсия p как функция агрегационного параметра $k\phi_a$ для различных значений агрегационного числа: $m = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 10 (4) и 100 (5).

ние для раствора с полностью агрегированными группами

$$\frac{1}{\phi N} + \frac{1}{1-\phi} - \frac{f_a}{\phi} \left(1 - \frac{1}{m} \right) - 2\chi = 0 \quad (29)$$

Прежде всего из этого уравнения следует, что как энтропийный вклад идеального газа полимеров $1/\phi N$, так и агрегационное слагаемое (однако только в рассматриваемом случае $p = 1$) обратно пропорциональны ϕ . Это означает, что для бесконечно разбавленного раствора они оба становятся бесконечно большими. Конечно, это не является совпадением: если (как в нашем случае) значение конверсии фиксировано, то эффект агрегации сводится к уменьшению энтропии полимерного раствора. Действительно, агрегационный член в формуле (29) не что иное, как разница между энтропиями идеального газа неагрегированных групп и m -агрегатов. Именно поэтому агрегационный член $2\chi_{agg}$ в спинодальном уравнении (29) является энтропийным по своей природе и, следовательно, также зависит от ϕ , как и первый идеально-газовый член. Такая ситуация приводит к существованию критической доли агрегационных групп

$$f_a^{cr} = \frac{m}{m-1} \frac{1}{N}, \quad (30)$$

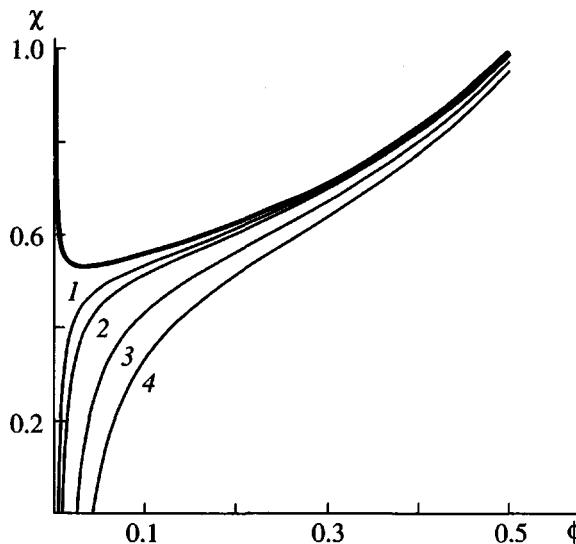


Рис. 2. Спинодальные кривые для двух референтных систем: неагрегирующей полимерной системы с конечной степенью полимеризации N (жирная линия) и полностью агрегированного раствора (все остальные кривые). Показан эффект изменения агрегационного числа m и доли мономеров, способных к агрегации f_a . $N = 1000$, $f_a = 0.01$ (1, 2) и 0.05 (3, 4); $m = 2$ (1, 3) и $m = 10$ (2, 4).

очевидно, соответствующей в нашей простой теории золь–гель–переходу. (Заметим, что наша теория отвечает случаю annealed геля, в котором сшивки не постоянны, а термообратимы, т.е. могут разрушаться с образованием в последующем новых сшивок, при том, что их среднее число определяется константой агрегации.) При $f_a < f_a^{\text{cr}}$ (догелевая область) член $1/\phi N$ становится доминирующим, и спинодальные кривые в этом случае имеют качественно такой же вид, что и для обычных неагрегирующих ($f_a \equiv 0$) растворов, т.е. они имеют один минимум и стремятся к $+\infty$ как для $\phi = 0$, так и при $\phi = 1$. Конечно, из-за эффективного притяжения агрегационные кривые лежат ниже соответствующих неагрегирующих кривых. Более интересен случай $f_a > f_a^{\text{cr}}$, т.е. когда гель существует. Для этого случая спинодальные кривые имеют качественно другой вид, потому что определяющую роль здесь играет агрегационный член $2\chi_{agg}$. В результате спинодаль $\chi(\phi)$ монотонно растет от $-\infty$ до $+\infty$ при изменении объемной доли ϕ от 0 до 1, так что фазовое расслоение в данном случае всегда происходит путем вытеснения растворителя из обогащенной полимером фазы. Такой специфический случай фазового разделения называется синерезисом и является характерной чертой гелевых систем.

Поскольку случай $f_a < f_a^{\text{cr}}$ качественно не отличается от случая неагрегирующих растворов (а количественный эффект тривиален), будем интересоваться в дальнейшем только случаем $f_a \gg f_a^{\text{cr}}$, который более интересен с теоретической точки зрения (наличие агрегатов приводит к качественно новым эффектам) и более приближен к реальным экспериментальным системам. В этом пределе энтропийный полимерный вклад $1/\phi N$ становится мал, и в дальнейшем будем, как правило, им пренебрегать (он будет учитываться лишь при обсуждении специфических эффектов конечных степеней полимеризации в самом конце работы).

Спинодальные кривые для случая раствора с полностью проагрегировавшими группами, иллюстрирующие появление синерезиса, приведены на рис. 2 (при этом жирная кривая является спинодалью соответствующего неагрегирующего раствора полимеров со степенью полимеризации $N = 1000$). На этом рисунке в области выше спинодальной кривой однородное состояние раствора абсолютно неустойчиво, и в ней происходит фазовое разделение. Как видно, увеличение доли агрегирующих групп f_a и агрегационного числа m приводит к уменьшению стабильности однородного состояния системы (спинодали идут вниз, соответственно спинодальные температуры увеличиваются). Это легко понять, так как наличие агрегационных групп приводит к появлению дополнительного эффективного притяжения, сила которого, очевидно, растет с увеличением f_a или m . Приведенные синерезисные кривые удобно характеризовать следующими двумя объемными долями: ϕ_0 – объемная доля полимера, ниже которой фазовое разделение происходит в хорошем растворителе (т.е. при $\chi < 1/2$)

$$\phi_0 = 2 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4m}{f_a(m-1)}} \right)^{-1}, \quad (31)$$

и ϕ_0 – объемная доля, ниже которой спинодальные значения χ , формально получаемые из спинодального уравнения (29), являются отрицательными

$$\phi_0 = \frac{f_a(m-1)}{m + f_a(m-1)} \quad (32)$$

Физически это означает, что при $\phi < \phi_0$ раствор становится неустойчив относительно синерезиса для любого значения χ , так что на фазовой диаграмме появляется область абсолютной несме-

шиваемости. Заметим, что характерные объемные доли ϕ_0 и Φ_0 – монотонно возрастающие функции f_a и m .

Растворы с частично агрегированными группами

Для определения более реалистичных спинодальных полимерных растворов, конверсия которых не фиксирована, а связана с их термодинамическим состоянием через закон действующих масс, необходимо решать спинодальное уравнение (25), полагая p функцией, параметрически задаваемой соотношениями (12) и (20). Из соображений удобства перепишем здесь всю систему уравнений (при этом пренебрежем по указанным выше причинам вкладом идеального газа полимерных цепей)

$$S(\phi, \chi) = \frac{1}{1-\phi} - \frac{f_a(m-1)p}{\phi(1+(m-1)p)} - 2\chi = 0 \quad (33)$$

$$kf_a\phi = \tilde{z}(1+\tilde{z}^{m-1}), \quad p = \frac{\tilde{z}^{m-1}}{1+\tilde{z}^{m-1}} \quad (34)$$

Если (как это обычно бывает в реальном эксперименте) считать, что χ зависит от температуры (что отражает обычную экспериментальную ситуацию), то, вообще говоря, константа агрегации k (которая определяет конверсию) тоже зависит от температуры. Поэтому в нашем случае, когда в качестве независимой переменной берется χ , константу агрегации k необходимо считать некоторой функцией от χ . Для получения такой зависимости $k(\chi)$, очевидно, необходимо знать зависимости $k(T)$ и $\chi(T)$, обе из которых не являются универсальными для всех полимеров. Обычно для их задания используются простые модельные выражения, зависящие от типов полимеров, к которым они применяются, а также от диапазона изменения параметров. Поскольку целью данной работы является описание общих черт, не зависящих от конкретного вида функции $k(\chi)$, представляется разумным начать рассмотрение со случая, когда k вообще не зависит от температуры (но конверсия зависит от состояния раствора), а потом использовать некоторое достаточно простое общее выражение для зависимости $k(\chi)$, что позволит выявить новые особенности поведения системы.

Агрегационная константа k не зависит от температуры. В данном случае остаются следующие агрегационные переменные: f_a , k_0 и m . Проведенное выше исследование зависимости $p(k\phi_a)$ наводит на мысль, что варьирование f_a и k_0 приведет лишь к изменению кроссоверной объемной доли

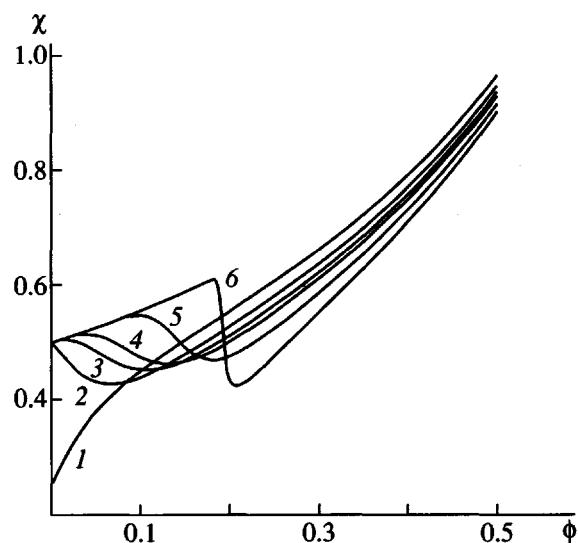


Рис. 3. Эволюция спинодальных кривых частично агрегированных растворов при изменении агрегационного числа m в случае температурно независимой константы агрегации k_0 . $f_a = 0.1$, $k_0 = 50$. $m = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 10 (5) и 100 (6).

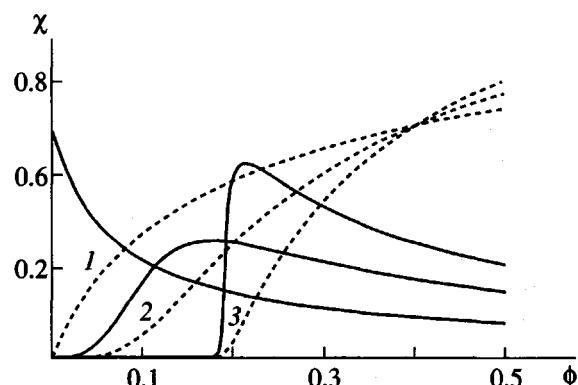


Рис. 4. Агрегационный вклад $2\chi_{agg}$ в эффективный параметр Флори-Хаггинса (сплошные линии) и конверсия p (пунктир) для некоторых спинодалей рис. 3. $f_a = 0.1$, $k_0 = 50$. $m = 2$ (1), 5 (2) и 100 (3).

ϕ_* (которую мы определим позднее), в то время как изменение агрегационного числа m оказывает влияние на кооперативность этого кроссовера. Именно здесь можно ожидать появления принципиально новых особенностей спинодальных кривых по сравнению со случаем неагрегированных растворов. Спинодальные кривые для различных агрегационных чисел (при постоянных f_a и k_0) приведены на рис. 3. На рис. 4 изображены некоторые вспомогательные величины для наиболее

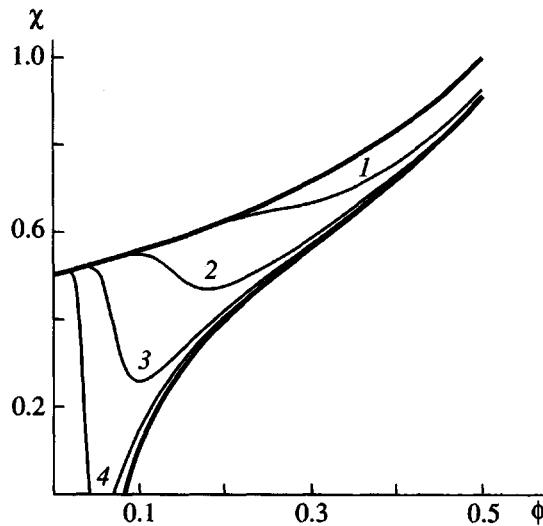


Рис. 5. Спинодальные кривые для различных значений температурно независимой константы агрегации. $f_a = 0.1$, $m = 10$. $k_0 = 25$ (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4). Две жирные кривые представляют собой спинодали референтных состояний системы: неагрегированного и полностью агрегированного.

представительных кривых рис. 3, а именно: агрегационная добавка в параметр Флори–Хаггинаса $2\chi_{agg}$ (сплошные линии) и конверсия p (штриховые линии). Рисунки 3 и 4 приводят к нескольким интересным выводам. Заметим, что в то время как для $m = 2$ спинодаль монотонно возрастает с увеличением ϕ и не стремится к $\chi = 1/2$ (предел неагрегирующего раствора) при $\phi \rightarrow 0$, кривые для всех остальных агрегационных чисел имеют по крайней мере один локальный минимум на конечных значениях ϕ и стремятся к предельному значению $\chi = 1/2$ при $\phi \rightarrow 0$. Более того, при больших значениях m на малых ϕ спинодали стремятся к спинодали референтной неагрегированной системы. В результате этого помимо локального минимума, соответствующего неагрегированному состоянию ($\phi = 0$, $\chi = 1/2$), появляется дополнительный локальный минимум на $\phi \neq 0$, который, очевидно, является следствием высокой кооперативности агрегации при достижении кроссоверной концентрации ϕ_* . Это особенно хорошо видно на рис. 3 из кривой для $m = 100$. Существование двух локальных минимумов на спинодальной кривой свидетельствует о возможности существования тройной точки на фазовой диаграмме, в которой сосуществуют следующие фазы: чистый растворитель (для случая бесконечно большого N ; для конечных N – это обедненная полимером фаза), слабо агрегированная фаза со средним содер-

жанием полимера и сильно агрегированная сильно обогащенная полимером фаза. Эти особенности спинодальных кривых рис. 3 получают дальнейшее объяснение на рис. 4. Для случая $m = 2$ агрегационный вклад $2\chi_{agg}$ монотонно уменьшается с увеличением ϕ , в то время как для больших m наблюдается качественно иная картина: $2\chi_{agg} \rightarrow 0$ при разбавлении, при этом $2\chi_{agg}$ ведет себя довольно скачкообразно при начале агрегационного процесса на конечной объемной доле ϕ_* . Заметим, что этот скачок отсутствует на графиках конверсии (как можно было бы ожидать из исследования $p(k\phi_a)$). Более того, скачки $2\chi_{agg}$ происходят на ϕ , при которых конверсия еще мала, так что они указывают на начало высококооперативного процесса агрегации, а не разграничивают области ϕ , в которых раствор сильно и слабо агрегирован.

Спинодальные кривые для различных значений k_0 приведены на рис. 5 (две жирные линии являются референтными спинодалами неагрегированного и полностью агрегированного растворов). Видно, что при достаточно малых значениях k_0 кроссовер происходит гладко (без появления дополнительного локального минимума). В то же время такой минимум наблюдается при увеличении константы агрегации. Заметим также, что из-за нарастающего эффективного агрегационного притяжения между мономерными звеньями при достаточно больших k_0 фазовое разделение становится возможным и в условиях хорошего растворителя (т.е. при $\chi < 1/2$), а при еще больших агрегационных константах возникает ситуация, когда минимум спинодальной кривой формально лежит в области отрицательных значений χ . Физически это означает появление коридора несмешиваемости, т. е. некоторого диапазона ϕ , в котором раствор неустойчив к фазовому разделению при любом физически разумном значении χ . Очевидно, что такое поведение системы является отголоском синерезиса в референтной системе с фиксированной конверсией, обсужденной выше, в которой имелась критическая доля полимера ϕ_0 , ниже которой раствор также становился неустойчивым при любом χ . То, что в данной системе имеется только диапазон таких концентраций, очевидно, объясняется тем, что в случае, когда конверсия не фиксирована (а зависит от термодинамики по закону действующих масс (34)), синерезис невозможен, поскольку при очень малых концентрациях агрегация отсутствует. Таким образом, фазовое разделение в данном случае при-

водит к появлению обедненной и обогащенной полимером фаз.

После проведенного качественного обсуждения рис. 3–5 перейдем теперь к их количественному описанию. Начнем с нахождения предельного спинодального значения χ при $\phi \rightarrow 0$. Для этого положим $p \rightarrow 0$ в уравнении (33) и воспользуемся асимптотической формой p при малых значениях аргумента (28) для получения асимптотики решения уравнения (33)

$$2\chi = 1 - f_a^m k_0^{m-1} \phi^{m-2} (m-1) \quad (35)$$

Как видно, случай двойных сшивок в смысле независимости асимптотического решения от ϕ является выделенным, так что для него получаем решение

$$2\chi = 1 - f_a^2 k_0, \quad (36)$$

особенностью которого является то, что оно может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от значения комбинации параметров $f_a^2 k_0$. Замечательно, что в рассматриваемом случае двойных сшивок возможно появление синерезиса. Как следует из формулы (35) для всех значений $m > 2$, влияние агрегации сильно уменьшается при уменьшении концентрации и соответствующие спинодальные кривые стремятся к референтной спинодали неагрегирующего раствора, в частности имеют тот же предел при $\phi \rightarrow 0$. (Последнее непосредственно видно из рис. 3.) Поэтому синерезис для них невозможен даже при достаточно больших k_0 , а появляется лишь коридор несмешиваемости.

Далее проанализируем условия возникновения в спинодальной кривой двух локальных минимумов. Очевидно, что для этого необходимо рассмотреть первую производную $\chi(\phi)$:

$$2 \frac{d\chi}{d\phi} = \frac{1}{(1-\phi)^2} - 2 \frac{d\chi_{agg}}{d\phi} \quad (37)$$

$$-2 \frac{d\chi_{agg}}{d\phi} = \frac{f_a}{\phi^2} \frac{(m-1)p}{1+(m-1)p} \left\{ 1 - \frac{(m-1)(1-p)}{[1+(m-1)p]^2} \right\} \quad (38)$$

Графики на рис. 3 наводят на мысль, что два минимума спинодали могут появляться лишь начиная с некоторого достаточно большого значения m . Для исследования влияния m на качественный

вид спинодальных кривых оказывается достаточным рассмотреть предел выражений (37) и (38) при малых значениях конверсии

$$m = 2: -2 \frac{d\chi_{agg}}{d\phi} = 3k_0^2 f_a^3 \quad (39)$$

$$m > 2: -2 \frac{d\chi_{agg}}{d\phi} = -f_a^m k_0^{m-1} \phi^{m-3} (m-1)(m-2) \quad (40)$$

То, что конверсия при объемных долях, отвечающих агрегационному минимуму, мала, будет показано ниже в данном разделе (также это непосредственно видно из рис. 4). Из выражения (39) следует, что для двойных сшивок ($m = 2$) спинодальная кривая всегда имеет только положительную производную. Случай тройных сшивок ($m = 3$) пограничный: при $\phi \rightarrow 0$ производная перестает зависеть от концентрации и может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от силы влияния агрегационных групп, характеризуемой в данном случае комбинацией параметров $2f_a^3 k_0^2$, а спинодаль имеет минимум либо при $\phi = 0$ (если $2f_a^3 k_0^2 < 1$), либо, в противном случае, – на некотором конечном ϕ . Однако в обоих указанных случаях кривая может иметь лишь один минимум, и в этом смысле ситуации с $m = 2$ и $m = 3$ аналогичны. Наличие двух локальных минимумов становится возможным лишь начиная с $m = 4$. Как видно из выражения (40), при столь больших агрегационных числах не только спинодальная кривая, но и ее производная имеют один и тот же предел с референтной спинодалью неагрегирующего раствора при $\phi \rightarrow 0$; при увеличении концентрации производная становится отрицательной. Все указанные особенности хорошо видны на рис. 3–5. Для дальнейшего заметим, что все сделанные выводы остаются справедливыми для произвольной зависимости константы агрегации от температуры, поскольку форма этой зависимости не фигурировала в рассуждениях.

Итак, при агрегационных числах $m > 3$ спинодальные кривые при достаточно большой константе агрегации могут иметь два локальных минимума. Для нахождения условий, при которых эта возможность действительно реализуется, следует более подробно проанализировать полное выражение (38). Такой анализ будет проведен при следующем упрощающем предположении: будем считать, что при изменении ϕ изменение

производной вызвано в основном соответствующим изменением конверсии $p(\phi)$, в то время как сама объемная доля ϕ в выражении (38) может считаться практически постоянной. Тогда все интересующие нас особенности содержатся в следующей зависящей от конверсии части производной:

$$-2 \frac{d\chi_{agg}}{d\phi} = \frac{f_a}{\phi^2} D(p) \quad (41)$$

$$D(p) = \frac{(m-1)p}{1+(m-1)p} \left\{ 1 - \frac{(m-1)(1-p)}{[1+(m-1)p]^2} \right\} \quad (42)$$

Прежде всего заметим, что $D(0) = 0$; при увеличении ϕ функция $D(p(\phi))$ сначала уменьшается и проходит через минимум с координатами

$$p_* = \frac{1}{2} \frac{m-2}{m^2-1} = \frac{1}{2m} \quad (43)$$

$$D(p_*) = -\frac{(m-2)(4m^2-7m-2)}{27m^2} = -\frac{4}{27}m, \quad (44)$$

далее функция монотонно возрастает, проходя через нулевое значение при

$$p_{**} = \left(-\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1+4m} \right) / (m-1) \approx m^{-1/2} \quad (45)$$

Все это справедливо для интересующего нас здесь случая $m > 2$. Приведенные значения сильно зависят от агрегационного числа. При больших m обе характерные конверсии p_* и p_{**} довольно малы, так что использование асимптотического выражения для малых значений аргумента (28) всегда обоснованно.

При сделанном выше допущении о независимости производной (38) от ϕ минимум функции $D(p_*)$ на самом деле дает минимум всей производной (38), который принимается в качестве естественного определения кроссоверной объемной доли ϕ . Значение производной в минимуме таково:

$$k_0 f_a \phi_* \approx (2m)^{-1/(m-1)} \approx 1 \quad (46)$$

$$2 \frac{d\chi}{d\phi}(\phi_*) \approx \frac{1}{(1-\phi_*)^2} - \frac{4}{27} \frac{f_a}{\phi_*^2} m \quad (47)$$

Для любого m положение кроссовера ϕ_* , в соответствии с формулой (46), ввиду чрезвычайно слабой зависимости от агрегационного числа определяется практически одним и тем же условием

$k_0 f_a \phi \approx 1$. Это условие соответствует термодинамическому балансу между энергетическим выигрышем и энтропийным проигрышем, связанными с образованием агрегатов. Очевидно, что два локальных минимума на спинодальной кривой появляются, если производная $d\chi/d\phi$ отрицательна при ϕ_* . Используя выражение (47), видим, что это условие эффективно сводится к условию на значение следующей комбинации параметров: $f_a^3 k_0^2 m$, все из которых описывают только агрегацию.

Полученный результат для минимума производной также показывает, что в соответствии с формулой (47) $d\chi/d\phi(\phi_*)$ линейно стремится к $-\infty$ при $m \rightarrow \infty$. Это, конечно, справедливо для больших m . Если теперь предположить, что значение производной остается примерно постоянным при кроссовере (на это предположение наводит вид графиков на рис. 3), тогда можно получить простую оценку для ширины кроссовера. Действительно, скачок между неагрегированной и агрегированной спинодальными, как видно из формулы (29), равен f_a/ϕ_* , что приводит к следующей оценке для ширины кроссовера:

$$\Delta \approx \frac{27\phi_*}{4m} \quad (48)$$

Как видно, Δ обратно пропорциональна m , так что $\Delta \rightarrow 0$ при $\phi \rightarrow 0$. Конечно, этот результат был получен на основании довольно сильного (и пока ничем не подтвержденного) предположения о том, что значение производной остается постоянным на кроссовере. Для подтверждения полученного результата сравним с ним разницу объемных долей, отвечающих минимуму p_* и нулю p_* функции $D(p)$. Принимая во внимание формулы (43), (45) и используя асимптотику (28), имеем оценку

$$\Delta \approx \frac{1}{2} \frac{\ln m}{m} \phi_* \quad (49)$$

Видно, что полученный результат отличается от наивной оценки (48) только несущественными логарифмическим множителем и численным коэффициентом. Таким образом, простая оценка (48) для Δ может считаться подтвержденной.

Наконец, сделаем несколько замечаний относительно условий, обеспечивающих возможность фазового разделения в хорошем растворителе, а также при формально отрицательных значениях χ . В общем случае эти условия невозможно найти в явном виде и необходимо численное рассмотрение

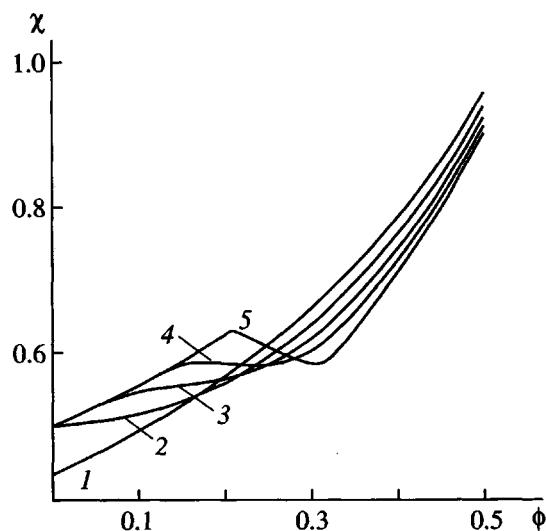


Рис. 6. Эволюция спинодальных кривых при изменении агрегационного числа m для случая, когда агрегационная константа имеет зависимость от температуры: $k = k_0 \exp(-\epsilon/T)$, $f_a = 0.1$, $k_0 = 1$, $\epsilon_0 = -3$, $m = 2$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4) и 100 (5).

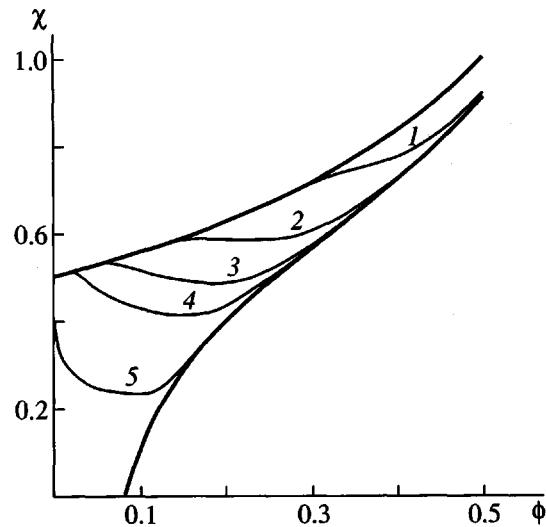


Рис. 7. Спинодальные кривые для различных значений безразмерной энергии связи ϵ_0 . $f_a = 0.1$, $k_0 = 1$, $m = 10$. $\epsilon_0 = -2$ (1), -3 (2), -4 (3), -5 (4) и -10 (5). Две жирные кривые представляют собой спинодали референтных состояний системы: незагрегированного и полностью агрегированного.

ние полной системы (33)–(34). Однако при достаточно больших m полезные оценки могут быть получены из сравнения кроссоверной объемной доли ϕ_* с двумя характеристическими долями референтной полностью агрегированной системы ϕ_0 и ϕ_θ , даваемыми формулами (32) и (31) соответственно. Действительно, условие $\phi_* < \phi_0$ может быть взято в качестве приближенного условия, обеспечивающего существование диапазона концентраций, в котором раствор испытывает фазовое разделение при $\chi < 1/2$, в то время как условие $\phi_* < \phi_\theta$ обеспечивает появление коридора несмешиваемости.

Агрегационная константа k зависит от температуры. Примем следующие простейшие зависимости k и χ от температуры:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{T}\right), \quad \chi = \frac{1}{2} \frac{\theta}{T} \quad (50)$$

Комбинируя эти формулы, приходим к искомой зависимости $k(\chi)$

$$k = k_0 \exp(-2\chi\epsilon_0), \quad \epsilon_0 \equiv \frac{\epsilon}{\theta}, \quad (51)$$

которую необходимо учитывать при вычислении конверсии в соответствии с формулой (34). Заметим, что из-за наличия данной зависимости $k(\chi)$

получить явное выражение для спинодальных значений χ из уравнения (33) теперь оказывается невозможным. Также отметим, что результаты, полученные в данном разделе, качественно чувствительны лишь к виду функции $k = k(\chi)$.

Спинодальные кривые для случая зависящей от температуры агрегационной константы k приведены на рис. 6, который иллюстрирует эволюцию кривых с изменением m , и на рис. 7, который представляет изменение кривых при варьировании агрегационной энергии ϵ_0 . Сравнение приведенных кривых с соответствующими графиками для случая независимой от χ константы k , приведенными на рис. 3–5, свидетельствует о появлении нескольких новых особенностей. В частности, рис. 6 показывает, что хотя увеличение m и делает кроссовер более выраженным, однако его ширина при этом не исчезает даже для очень больших значений m . Иными словами, если k зависит от температуры, то минимальное значение производной оказывается конечным. Это можно легко объяснить следующим образом: так как k в соответствии с формулой (51) уменьшается с понижением χ (по причине отрицательности энергии связи ϵ_0), спинодальная кривая не может

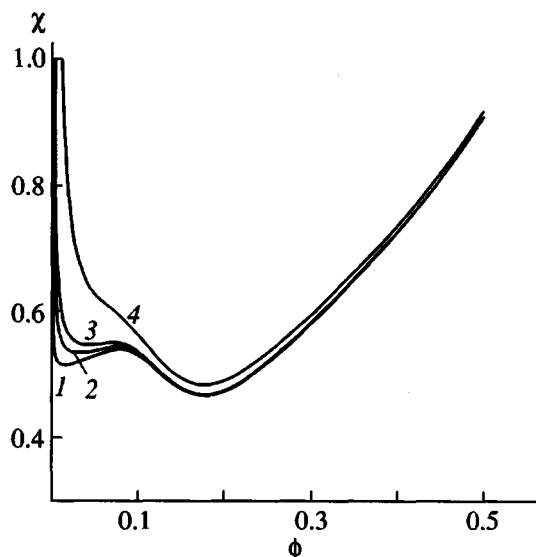


Рис. 8. Влияние степени полимеризации N на спинодальные кривые частично агрегированного раствора. $f_a = 0.1$, $k_0 = 20$, $\epsilon_\theta = -1$, $m = 10$. $N = 5000$ (1), 1000 (2), 500 (3) и 100 (4).

иметь бесконечно большой производной при ϕ_* , поскольку ее наличие привело бы к бесконечно-му уменьшению агрегационной константы в данной точке. По этой причине при $m \rightarrow \infty$ производная стремится лишь к некоторому конечному значению. На количественном уровне приведенные рассуждения означают, что, так как теперь $\chi(\phi)$ является неявной функцией, задаваемой через систему уравнений (33)–(34), ее производная должна вычисляться соответствующим образом:

$$\frac{d\chi}{d\phi} = -\frac{\partial S(\phi, \chi)/\partial\phi}{\partial S(\phi, \chi)/\partial\chi} \quad (52)$$

Тогда кроме величины $\partial S(\phi, \chi)/\partial\phi$, рассмотренной в предыдущем разделе, теперь нетривиальную роль начинает играть вторая часть, простирающаяся из существования зависимости $k(\chi)$:

$$\frac{\partial S(\phi, \chi)}{\partial\chi} = -2 - 2|\epsilon_\theta| \frac{f_a(m-1)^2 p(1-p)}{\phi [1 + (m-1)p]^3} \quad (53)$$

Это выражение как функция p имеет максимум абсолютного значения при $p = 1/(2m)$ (что в точности соответствует объемной доле кроссовера p_*) со следующим значением:

$$\frac{\partial S(\phi, \chi)}{\partial\chi} = -2 - 2|\epsilon_\theta| \frac{f_a}{\phi} \frac{4}{27} m \quad (54)$$

Таким образом, если второй член в выражении (54) пренебрежимо мал, то для производной применимы результаты предыдущего случая, когда константа k не зависит от χ . Поэтому единственным результатом существования зависимости $k(\chi)$ является сдвиг кроссоверной концентрации ϕ_* . Действительно, хотя результат (46) применим и для рассматриваемой ситуации, теперь необходимо учесть в нем зависимость $k(\chi)$

$$k(\chi(\phi_*)) f_a \phi_* \approx 1 \quad (55)$$

В отличие от предыдущего случая при нахождении ϕ_* из уравнения (55) необходимо принимать во внимание также и уравнение на спинодаль (33), так как $\chi(\phi_*)$ является спинодальным значением χ на кроссовере.

В том случае, когда второе слагаемое в частной производной (54) становится существенным (при достаточно больших m и (или) $|\epsilon_\theta|$) при вычислении производной $d\chi/d\phi$ нужно принимать во внимание частную производную $\partial S/\partial\chi$ (53). Это приводит к тому, что при $m \rightarrow \infty$ производная $d\chi/d\phi$ имеет конечное значение, а значит, конечной становится и ширина кроссовера. Из приведенных выше физических соображений ясно, что Δ увеличивается с ростом $|\epsilon_\theta|$ (соответствующее аналитическое выражение громоздко, и поэтому не приводится).

Спинодальные кривые для ситуации, когда k сильно зависит от температуры, представлены на рис. 7. Видно, что общий эффект увеличения ϵ_θ аналогичен эффекту увеличения k_0 на рис. 5, а именно, ведет к дестабилизации однородного состояния раствора. В результате становится возможным появление диапазона объемных долей полимера, в котором фазовое разделение происходит в хорошем растворителе, т.е. при $\chi < 1/2$. Кроме того, увеличение ϵ_θ приводит к появлению на кривой двух локальных минимумов. Однако, в отличие от предыдущего случая не зависящей от χ константы агрегации, сейчас коридор несмешиваемости не появляется из-за того, что $k(\chi = 0) = k_0$. Поэтому для его появления необходимы достаточно большие значения предэкспоненты k_0 , как это имело место для кривых рис. 5.

Наконец, сделаем несколько замечаний о том, к каким изменениям приведет ограниченность степени полимеризации. Формальное изменение в спинодальном уравнении (33) состоит в том, что в этом случае нельзя пренебречь энтропийным членом $1/\phi N$. Новые эффекты, связанные с конечным N , хорошо видны из рис. 8. Главное отли-

чие от рассматривавшегося везде до этого случая $N = \infty$ состоит в том, что теперь при сильном разбавлении энтропийный член $1/\phi N$ всегда оказывается доминирующим, так что спинодальные кривые в результате всегда имеют резкий подъем на малых ϕ . По этой причине для конечных степеней полимеризации фазовое разделение в тройной точке происходит в обедненную полимером fazу (а не в чистый растворитель) и в две обогащенные fazы, различающиеся степенью агрегации. Другим очевидным следствием является то, что при конечных N спинодальные кривые (в частности, приведенные на рис. 3–7) имеют два минимума на конечных ϕ . Их по-прежнему можно классифицировать как неагрегационный (при малых ϕ) и агрегационный (при больших ϕ). Более того, как непосредственно видно из рис. 8, при достаточно малых степенях полимеризации возрастание на малых ϕ может привести к исчезновению неагрегационного локального минимума, а, следовательно, и тройной точки.

Получить оценку, когда такая ситуация в действительности реализуется, можно из следующих соображений: диапазон ϕ , в котором ощущается влияние члена $1/\phi N$, ограничивается примерно $N^{-1/2}$ (минимум спинодали соответствующей неагрегирующей системы). Поэтому при выполнении условия $\phi_* > N^{-1/2}$ эффектом конечных значений N в смысле существования тройной точки можно пренебречь. В противном случае данные эффекты приводят к исчезновению неагрегационного минимума на малых ϕ , а, следовательно, и тройной точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучены условия спинодальной стабильности агрегирующих полимерных растворов. При этом особое внимание было уделено изменению их свойств при варьировании агрегационного числа. Для описания влияния агрегирующих групп на свободную энергию системы использовался подход Лифшица. Обусловленный агрегацией вклад в свободную энергию получен в явном виде для произвольного значения агрегационного числа.

Показано, что спинодальные кривые имеют качественно различный характер для следующих чисел агрегации: $m = 2$, $m = 3$ и $m > 3$ (в пределе бесконечной степени полимеризации). В частности, в случае двойных сшивок ($m = 2$) независимо от силы агрегации спинодальная кривая всегда является монотонно возрастающей функцией объемной доли полимера. При этом фазовое разделение происходит на чистый растворитель и обогащенную

полимером агрегированную fazу. Основная роль сшивок при этом – изменение предельного значения температуры спинодали при малых концентрациях. Тогда при достаточно сильной агрегации возможно появление предельной объемной доли ϕ , ниже которой fazовое разделение происходит для любого физически осмыслинного значения χ , т.е. появление синерезиса.

Для случая тройных сшивок в зависимости от силы агрегации спинодальная кривая может либо монотонно расти (имея, таким образом, минимум при $\phi = 0$), либо иметь минимум на некотором конечном значении объемной доли; при конечной степени полимеризации имеет место лишь последняя ситуация. При любом значении параметров спинодальная кривая имеет только один минимум, и в этом смысле данный случай аналогичен случаю с $m = 2$. Однако отличие от последнего при $m = 3$ состоит в том, что при стремлении $\phi \rightarrow 0$ влияние агрегации быстро падает, и свойства системы, в этом пределе стремятся к свойствам неагрегирующей системы. В частности, спинодаль при $\phi \rightarrow 0$ имеет обычный неагрегационный предел $\chi(0) = 1/2$, так что возможно лишь появление коридора несмешиваемости, но не синерезиса.

Наконец, в случае $m > 3$ кооперативность кроссовера между агрегированным и неагрегированными состояниями полимерного раствора повышается настолько, что становится возможным появление агрегационного минимума спинодальной кривой на некоторой конечной объемной доле ϕ в дополнение к обычному неагрегационному при $\phi = 0$. Эта особенность указывает на возможность существования тройной точки на fazовой диаграмме такой системы, для которой тремя co-существующими fazами являются чистый растворитель (а для конечных N – сильно обедненная полимером fazа), умеренно концентрированный раствор практически неассоциированного полимера и концентрированная fazа агрегировавшего полимера с некоторым конечным значением конверсии. Также обнаружено, что в случае, когда зависимостью константы агрегации от температуры можно пренебречь, ширина кроссовера стремится к нулю при увеличении агрегационного числа. При этом спинодаль при концентрациях, меньших кроссоверной, приближается к неагрегированной спинодали, а на ϕ_* происходит скачок на спинодаль полностью агрегированной системе.

мы. Если константа агрегации уменьшается с повышением температуры, то это приводит к тому, что при увеличении агрегационного числа ширина кроссовера стремится к конечному предельному значению.

А.Н. Кудлай благодарен Graduiertenkolleg "Polymerwissenschaften" Universitaet Halle за поддержку при выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers in Aqueous Media: Performance through Association. Advances in Chemistry 223 / Ed. by Glass J.E. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1989.
2. Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 467 / Ed. by Shalaby S.W., McCormick C.L., Butler G.B. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1991.
3. Domszy R.C., Alamo R., Edwards C.O., Madelkern L. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 310.
4. Aubert J.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3468.
5. Klein M., Brulet A., Guenet J.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 540.
6. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Statistics and Dynamics of Ionomer Systems. "Ionomers: Characterization, Theory and Applications" / Ed. by Schlick S. New York: CRC Press, 1996.
7. Smirnov V.A., Philippova O.E., Sukhadolski G.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1162.
8. Ерухимович И.Я. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1979.
9. Coleman M.M., Graf J.E., Painter P.C. // Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: Practical Guides for Predicting and Designing Miscible Polymer Mixtures. Technomic, 1991.
10. Kuchanov S.I., Korolev S.V., Panyukov S.V. // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 72. P. 115.
11. Weitsman B.A. // J. Phys.Chem. 1990. V. 94. P. 8499.
12. Panayiotou C., Sanchez I. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 24. P. 10090.
13. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.
14. Tanaka F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1988.
15. Tanaka F., Matsuyama A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. № 23. P. 2759.
16. Tanaka F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3784, 3790.
17. Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 18. P. 6367.
18. Tanaka F., Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3943.
19. Ishida M., Tanaka F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3900.
20. Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3. С. 1004.
21. Ерухимович И.Я., Ерошкин А.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 3. С. 979.
22. Ерошкин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 102.
23. Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
24. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7491.
25. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Semenov A.N. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 4. P. 713, 749.
26. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A., Zhelishevskaya E.A. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 3. P. 299.
27. Kudlai A.N., Erushimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5644.
28. Lifshitz I. M. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
29. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 683.
30. Khokhlov A.R. // J. Physique. 1977. V. 38. № 7. P. 845.
31. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
32. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
33. Майер Дж., Геннерт-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
34. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Хохлов А.Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 4(10). С. 1634.

Thermodynamics and Phase Stability of Polymer Solutions with Multiply Aggregating Chains

A. N. Kudlai* and I. Ya. Erukhimovich**

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

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The influence of the aggregation number on the spinodal stability of solution of polymer chains bearing a small fraction of chemical groups capable of thermoreversible aggregation was studied. The aggregation is treated as effective attraction whose contribution to the free energy is calculated in the explicit form. The free energy is taken as the sum of the aggregation contribution and the Flory–Huggins lattice gas energy. Quantitative differences between the cases with an aggregation number m of 2, 3, or greater than 3 were found. In particular, owing to high crossover cooperativity at $m > 3$, spinodal curves can have two local minimums each: nonaggregation at $\phi = 0$ and aggregation at a finite volume fraction of a polymer. Such behavior of the spinodal suggest a possibility of appearing a triple point in the given systems.