

УДК 541(64+13):532.73

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР И МУЛЬТИПЛЕТОВ НА СПИНОДАЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЛЕВОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА¹

© 2004 г. Е. Ю. Крамаренко, И. Я. Ерухимович, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 12.11.2003 г.

Принята в печать 15.03.2004 г.

Построены спинодальные кривые солевого полиэлектролитного раствора с учетом возможности образования ионных пар и мультиплетов между ионами полимерных цепей и противоположно заряженными ионами низкомолекулярной соли. Доля ионных пар и мультиплетов увеличивается с ростом концентрации соли и полярности растворителя. Показано, что притяжение ионных пар и образование мультиплетов приводит к эффективному притяжению между мономерными звеньями полимерных цепей, следствием чего является расширение области неустойчивости однородного состояния раствора. При повышении концентрации соли в слабо полярных средах спинодальная неустойчивость может возникать даже в хорошем для незаряженных звеньев растворителе. Обнаружена область параметров раствора, в которой спинодальные кривые имеют два минимума, т.е. на фазовой диаграмме возможно существование тройной точки.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение слабо заряженных полиэлектролитов, т.е. макромолекул, содержащих небольшую долю заряженных звеньев, существенно отличается от поведения соответствующих систем нейтральных полимеров. Это связано с наличием наряду с короткодействующим ван-дер-ваальсовым взаимодействием нейтральных мономерных звеньев дополнительного дальнодействующего кулоновского взаимодействия между зарядами. Кроме того, существенную роль в поведении полиэлектролитов играют подвижные противоионы. В частности, именно осмотическое давление противоионов приводит к тому, что степень набухания полиэлектролитных гелей оказывается на несколько порядков выше степени набухания аналогичных незаряженных сеток [1, 2]; благодаря трансляционной энтропии газа противоионов, образующихся при диссоциации ионсодержащих групп на полимерных цепях, заряженные полимеры гораздо лучше растворяются в водных средах,

и внесение небольшой доли зарядов на полимерные цепи улучшает совместимость полимерных смесей [1, 3].

Перечисленные выше эффекты обусловлены наличием в полиэлектролитных системах подвижных противоионов, свободно перемещающихся по всему объему системы. Однако при изменении внешних условий, например при понижении температуры или при добавлении органического неполярного растворителя, часть противоионов образует ионные пары с противоположно заряженными ионами полимерных цепей. В свою очередь ионные пары благодаря диполь-дипольному притяжению могут объединяться в так называемые мультиплеты [4, 5], что существенно влияет на поведение полиэлектролитов.

Важность учета образования ионных пар и мультиплетов была продемонстрирована нами при теоретическом исследовании поведения различных слабо заряженных полиэлектролитных систем, в частности полиэлектролитных гелей [6, 7], одиночных полиэлектролитных [8] и полиамфолитных [9] цепей в разбавленных растворах. Одним из наиболее интересных обнаруженных теоретически эффектов, наблюдавшихся также экспериментально [10, 11], является коллапс ге-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32704). И.Я. Ерухимович благодарен фонду ИНТАС (грант 99-01852).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юрьевна).

лей и линейных цепей при увеличении их степени ионизации.

В работе [12] нами были получены фазовые диаграммы полиэлектролитных растворов с учетом образования ионных пар между ионами полимерных цепей и противоионами с их последующим объединением в мультиплеты. Мультиплеты играют роль термообратимых физических сшивок между различными полимерными цепями, и при некоторой критической их концентрации в растворе может происходить гелеобразование. Было показано, что образование ионных пар и мультиплетов приводит к возникновению нестабильности однородного состояния раствора, в результате чего при определенных условиях фазовое расслоение наблюдается даже в условиях хорошего для незаряженных звеньев растворителя.

Ранее мы ограничивались исследованием простейшего случая бессолевого полиэлектролитного раствора [12]. Добавление низкомолекулярной соли в полиэлектролитные системы обычно приводит к экранировке эффектов электростатики. Но в некоторых ситуациях благодаря специфическим взаимодействиям между противоположно заряженными ионами соли и ионами полимерных цепей с образованием ионных комплексов (ионных пар и мультиплетов) могут появляться новые нетривиальные явления.

В данной работе мы обобщим предложенную нами модель [12] и получим спинодальные кривые полиэлектролитного раствора в присутствии низкомолекулярной соли. При этом будем учитывать возможность образования ионных пар между ионами полимерных цепей и противоположно заряженными ионами соли. Следует ожидать, что эффекты, найденные в работе [12] для бессолевого раствора, должны усиливаться с ростом концентрации соли.

Мы исследуем явление макрофазного расслоения, пренебрегая возможностью микрофазного расслоения. Это связано с тем, что добавление низкомолекулярной соли в полиэлектролитный раствор приводит к экранировке дальнодействующих кулоновских взаимодействий, являющихся стабилизирующими фактором микрофазно расщепленного состояния раствора. В результате область возможного существования микродоменной структуры существенно сужается с ростом

концентрации соли. Кроме того, с образованием ионных пар уменьшается степень заряженности полимера, что также дестабилизирует микродоменную структуру.

Ниже представлена модель полиэлектролитного раствора и получено уравнение спинодали, решение которого анализируется сначала для простейшего случая, когда в растворе образуются только ионные пары, а затем исследуется влияние мультиплетов на спинодальную устойчивость раствора.

МОДЕЛЬ СОЛЕВОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА

Рассмотрим раствор линейных гибкоцепных макромолекул, состоящих из N мономерных звеньев с характерным размером a . Обозначим через Φ объемную долю полимера в растворе. Полимерные цепи содержат небольшую долю f заряженных групп ($f \ll 1$ для случая слабо заряженных полиэлектролитов), Nf – полное число зарядов на одной цепи. В силу условия электронейтральности в растворе присутствуют подвижные противоионы, концентрация с которых равна концентрации зарядов на цепях полимера $f\Phi/a^3$. Для определенности будем считать, что полимерные цепи несут на себе единичные положительные заряды, а противоионы одновалентны и отрицательно заряжены. Образование ионных пар в полиэлектролитных растворах с двухвалентными ионами соли рассматривалось в работе [13], оно приводит к несколько иному фазовому поведению.

Раствор содержит низкомолекулярную соль; обозначим через n_+ и n_- концентрацию положительно и отрицательно заряженных ионов соли соответственно. Мы предполагаем, что ионы соли одновалентны, так что в однородном состоянии $n_+ = n_- = n_s$. В дальнейшем вместо концентраций ионов мы будем использовать безразмерные величины $\phi_c = ca^3$, $\phi_- = n_- a^3$, $\phi_+ = n_+ a^3$, $\phi_s = n_s a^3$.

Свободная энергия однородного состояния раствора может быть записана в виде суммы свободной энергии нейтрального полимерного раствора F_0 и свободной энергии F_{el-st} , связанной с наличием зарядов в системе:

$$F = F_0 + F_{el-st} \quad (1)$$

Первое слагаемое учитывает свободную энергию трансляционного движения полимерных цепей, стерические эффекты и энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий незаряженных мономерных звеньев полимерных цепей. В рамках решеточной теории Флори–Хаггинса F_0 имеет следующий вид [1, 14]:

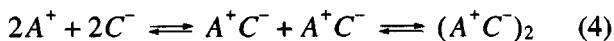
$$\frac{F_0 a^3}{T V} = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln (1 - \Phi) - \chi \Phi^2, \quad (2)$$

где χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса; a^3 и V – объем ячейки решетки и полный объем системы соответственно; T – температура, выраженная в энергетических единицах.

При расчете второго слагаемого в выражении (1) будем считать, что положительно заряженные группы полимерных цепей могут образовывать ионные пары с отрицательно заряженными ионами соли путем термообратимой реакции ассоциации–диссоциации



В свою очередь ионные пары могут объединяться в мультиплеты благодаря диполь–дипольному притяжению. Для простоты предполагаем, что один мультиплет состоит из двух ионных пар и образование мультиплетов также может быть описано термообратимой реакцией



Свободная энергия F_{el-st} имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{F_{el-st} a^3}{T V} &= \phi_c \ln \frac{\phi_c \Lambda^3}{e} + \phi_+ \ln \frac{\phi_+ \Lambda^3}{e} + \phi_- \ln \frac{\phi_- \Lambda^3}{e} - \\ &- f\Phi \ln (1 + k_1 z_2 + 2k_2 z_1 z_2) - \\ &- \phi_- \ln (1 + k_1 z_1 + 2k_2 z_1 z_2) + k_1 z_1 z_2 + 3k_2 (z_1 z_2)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

В этом выражении первые три слагаемых описывают вклад трансляционной энтропии независимого движения свободных заряженных частиц трех типов в растворе – противоионов полимерных цепей, положительно и отрицательно заряженных ионов соли, в то время как последние четыре слагаемых – свободная энергия, связанная с агрегацией ионов полимерных цепей и противоположно заряженных ионов соли в ионные пары и мультиплеты. Агрегационный вклад в свобод-

ную энергию был вычислен в работе [12]. В выражении (5) мы обозначили через z_1 и z_2 активность агрегирующих частиц двух типов:

$$z_i = \Lambda^{-3} \exp(\mu_i/T) \quad (6)$$

(Λ – длина тепловой волны де Броиля, а μ_i , $i = 1, 2$ – химические потенциалы частиц). Параметры k_1 и k_2 – константы ассоциации, характеризующие реакции (3) и (4). Величины констант ассоциации можно записать так:

$$k_1 = k_0/a^3 \exp(-E/T) \quad (7)$$

$$k_2 = k_1^3 \equiv k^3 \quad (8)$$

Здесь E – энергия связи ионов в ионной паре, а префактор k_0 можно грубо оценить как объем, доступный для движения одной из частиц в ионной паре, если положение второй частицы фиксировано. В дальнейших расчетах мы полагаем, что $k_0/a^3 = 1$. Энергия связи ионов в ионных парах соответствует энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов $\pm e$, находящихся на расстоянии a друг от друга, т.е. $E = -e^2/\epsilon a$ (предполагается, что расстояние между ионами в ионной паре a порядка характерного размера мономерного звена), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Соответственно

$$k = \exp(u), \quad (9)$$

где мы ввели обозначение

$$u = \frac{e^2}{\epsilon a T} \quad (10)$$

Объемные доли отрицательно заряженных ионов соли ϕ_- и зарядов на полимерных цепях $f\Phi$ связаны с z_1 и z_2 соотношениями

$$\begin{aligned} f\Phi &= z_1 + k_1 z_1 z_2 + 2k_2 (z_1 z_2)^2 \\ \phi_- &= z_2 + k_1 z_1 z_2 + 2k_2 (z_1 z_2)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, свободная энергия полиэлектролитного раствора полностью определена.

УСЛОВИЯ СПИНОДАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА

Нашей целью будет найти спинодали, т.е. такие условия, при которых однородное состояние раствора является абсолютно неустойчивым к флуктуациям концентрации компонентов раствора. При этом следует отметить, что в системе присутствует четыре типа ионов: ионы полимерных цепей, противоионы, положительно и отрицательно заряженные ионы соли. Как уже отмечалось выше, в однородном состоянии объемные доли зарядов на полимерных цепях и противоионов равны, как равны и концентрации противоположно заряженных ионов соли. Однако при расслоении системы на две макроскопические фазы эти равенства перестают выполняться. Три компонента системы перераспределяются между фазами независимо, в то время как концентрация четвертого компонента определяется из условия электронейтральности фаз. Выберем в качестве независимых переменных объемную долю зарядов на полимерных цепях $f\Phi$ и нормированные концентрации ионов соли в растворе ϕ_+ и ϕ_- . Тогда концентрация противоионов определяется как

$$\phi_c = f\Phi + \phi_+ - \phi_- \quad (12)$$

Выражая свободную энергию как функцию трех независимых переменных Φ , ϕ_+ и ϕ_- , мы можем найти матрицу вторых производных свободной энергии по этим переменным:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} &= \frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi + \frac{f}{\Phi} - \\ &- \frac{f}{\Phi(1+q)(\phi_s/(f\Phi) - p - q)} - \frac{(p+2q)(p+q)}{\Phi(1+q)(\phi_s/(f\Phi) - p - q) + (p+2q)(1-p-q)} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_+^2} &= \frac{1}{f\Phi} + \frac{1}{\phi_s} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_-^2} &= \frac{1}{f\Phi} + \\ &+ \frac{1}{f\Phi(1+q)(\phi_s/(f\Phi) - p - q) + (p+2q)(1-p-q)} \quad (13) \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \Phi \partial \phi_+} &= \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_+ \partial \Phi} = \frac{1}{\Phi} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi \partial \phi_-} = \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_- \partial \Phi} = -\frac{1}{\Phi} -$$

$$-\frac{1}{\Phi(1+q)(\phi_s/f\Phi - p - q) + (p+2q)(1-p-q)} \frac{p+2q}{p+2q}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_- \partial \phi_+} = \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_+ \partial \phi_-} = -\frac{1}{f\Phi}$$

Здесь для упрощения дальнейшего анализа поведения системы мы ввели величины p и q – доли ионов полимерных цепей, образующих с ионами соли ионные пары и мультиплеты. Они определяются следующим образом:

$$p = \frac{v_2}{f\Phi} = \frac{k_1 z_2}{1 + k_1 z_2 + 2k_2 z_1 z_2} \quad (14)$$

$$q = \frac{2v_4}{f\Phi} = \frac{2k_2 z_1 z_2^2}{1 + k_1 z_2 + 2k_2 z_1 z_2}, \quad (15)$$

где v_2 и v_4 – объемные доли ионных пар и мультиплетов в растворе, а величины z_1 и z_2 в равновесном состоянии находятся из системы уравнений (11) при $\phi_- = \phi_s$.

Доля заряженных групп на макромолекулах, не включенных в состав ионных пар или мультиплетов, равна $1 - p - q$. Очевидно, что значения величин p и q и их суммы $p + q$ лежат в пределах от нуля до единицы.

Однородное состояние системы является устойчивым по отношению к спинодальному распаду, если матрица вторых производных свободной энергии положительно определена, т.е. ее определитель больше нуля. Соответственно уравнение спинодали

$$\det \left| \frac{\partial^2 F}{\partial i \partial j} \right| = 0 \quad (16)$$

$(i, j = \Phi, \phi_+, \phi_-)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi + \\ + \frac{f}{\Phi(1-p-q)(1-p-3q)f\Phi - 2\phi_s q}{(1-p-q)(1-p-3q)f\Phi - 2\phi_s q} = 0 \quad (17) \end{aligned}$$

Первый член уравнения (17) соответствует вкладу в свободную энергию энтропии независи-

мого движения полимерных цепей, второе слагаемое связано с наличием стерического отталкивания, параметр Флори–Хаггинса характеризует взаимодействия мономерных звеньев, наконец, последнее слагаемое отражает наличие зарядов в растворе. Оно включает в себя как вклад идеального газа свободных ионов, так и вклад от образования ионных пар и мультиплетов. Можно сказать, что наличие зарядов в растворе приводит к перенормировке параметра взаимодействия χ , так что

$$2\chi_{eff} = 2\chi + 2\chi_{ion}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} 2\chi_{ion} &= \\ &= \frac{f}{\Phi(1-p-q)(1+p+3q)f\Phi + 2\phi_s(1+q)} (1-p-3q)f\Phi - 2\phi_s q \end{aligned} \quad (19)$$

Можно легко убедиться, что в случае, когда в системе нет ассоциации ионов, т.е. $k_1 = k_2 = 0$ и, следовательно, $p = 0$ и $q = 0$, уравнение (17) переходит в уравнение спинодали солевого полиэлектролитного раствора

$$\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi + \frac{f^2}{f\Phi + 2\phi_s} = 0 \quad (20)$$

Последний член в левой части этого уравнения обусловлен электронейтральностью раствора или, что эквивалентно, экранировкой электростатических взаимодействий.

ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР

Начнем с анализа простейшего случая, когда в системе возможно образование ионных пар между ионами полимерных цепей и противоположно заряженными ионами соли, однако нет образования мультиплетов, т.е. $k_2 = 0$ и $q = 0$. Уравнение спинодали (16) запишется в виде

$$\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} - 2\chi + \frac{f^2(1-p)^2}{f\Phi(1-p^2) + 2\phi_s} = 0 \quad (21)$$

Последнее слагаемое в этом уравнении, связанное с наличием зарядов в системе и их агрегацией, имеет достаточно простой вид, и его значение зависит от доли ионных пар в растворе p . Как отмечалось выше, в предельном случае $p = 0$, т.е. когда в системе нет ионных пар, уравнение пере-

ходит в обычное уравнение спинодали солевого полиэлектролитного раствора (см. формулу (20)). Поскольку в общем случае $p \leq 1$, последнее слагаемое в уравнении (21) положительно и является монотонно убывающей функцией p , обращаясь в нуль в другом предельном случае $p = 1$, когда все ионы полимерных цепей включены в ионные пары. При $p = 1$ мы получаем спинодаль нейтрального полимерного раствора, положение которой определяется первыми тремя членами уравнения (21) и не зависит от концентрации соли в растворе. Таким образом, спинодальные кривые при произвольном значении p должны лежать в области между спинодалиями солевого полиэлектролитного раствора и раствора нейтрального полимера.

Следует отметить, что доля ионных пар p не есть фиксированная величина, она зависит от свойств раствора, являясь функцией объемной доли полимера Φ , концентрации соли ϕ_s/a^3 и константы ассоциации k . Зависимость p от этих параметров легко получить, решив систему уравнений

$$\begin{aligned} f\Phi &= z_1 + k_1 z_1 z_2 \\ \phi_s &= z_2 + k_1 z_1 z_2 \end{aligned} \quad (22)$$

относительно z_1 и z_2 и подставив полученные значения в определение p (см. формулу (14)). В результате получается следующее выражение для доли p ионных пар в растворе:

$$2p = 1 + \frac{\phi_s}{f\Phi} + \frac{1}{kf\Phi} - \sqrt{1 + \left(\frac{\phi_s}{f\Phi} + \frac{1}{kf\Phi}\right)^2 - \frac{4\phi_s}{f\Phi}} \quad (23)$$

Видно, что величина p является функцией двух параметров – $\phi_s/f\Phi$ и $kf\Phi$.

Если $\phi_s/(f\Phi) \ll 1$, т.е. концентрация ионов соли меньше концентрации зарядов на полимерных цепях, то доля ионных пар в растворе всегда мала, $p \sim \phi_s/f\Phi/(1 + 1/kf\Phi) = k\phi_s/(1 + kf\Phi) \ll 1$.

В другом предельном случае, когда $\phi_s/(f\Phi) \gg 1$, возможны две различные ситуации. При $\phi_s/(f\Phi) \ll 1/(kf\Phi)$ или $k\phi_s \ll 1$, т.е. когда энергия ассоциации недостаточно велика, $p \sim k\phi_s \ll 1$. При $\phi_s/(f\Phi) \gg 1/(kf\Phi)$ или $k\phi_s \gg 1$ величина $p \sim 1 - 1/(k\phi_s) \sim 1$.

Зависимости p от $kf\Phi$ при разных значениях параметра $\phi_s/f\Phi$ приведены на рис. 1. Видно, что

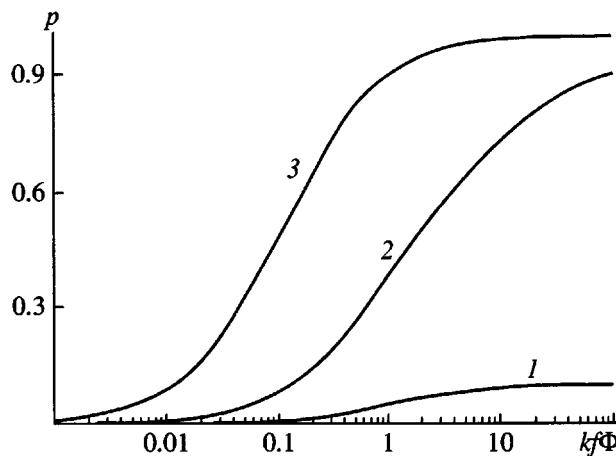


Рис. 1. Зависимости доли ионных пар p от параметра $kF\Phi$ для $f_s/f\Phi = 0.1$ (1), 1 (2) и 10 (3).

величина p является монотонно возрастающей функцией $kF\Phi$, достигающей предельного значения $p = 1$ при больших значениях отношения $f_s/(f\Phi)$.

Как было отмечено выше, последнее слагаемое в уравнении спинодали (21) убывает с ростом p , поэтому при фиксированной концентрации соли в растворе спинодаль, рассчитанная с учетом образования ионных пар, всегда лежит ниже спинодали обычного солевого раствора. Итак, образование ионных пар между ионами полимерных цепей и ионами соли приводит к расширению области фазового расслоения. При повышении концентрации соли увеличивается доля ионных пар, и спинодаль полизелектролитного раствора стремится к спинодали нейтрального полимерного раствора. Этот вывод проиллюстрирован рис. 2, где показаны спинодали для различных значений концентрации соли в растворе, рассчитанные с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые) образования ионных пар. Полужирными линиями показаны спинодали нейтрального полимерного раствора и полизелектролитного раствора в отсутствие низкомолекулярной соли.

Кроме того, доля ионных пар в растворе p зависит от величины константы ассоциации k или от параметра $u = e^2/(\epsilon aT)$. Следовательно, и положение спинодали в нашем случае зависит от величины u , которая, в частности, определяется полярностью растворителя (при комнатной температуре для полярного растворителя воды $u \sim 1$, для неполярного растворителя $u \gg 1$). Чем боль-

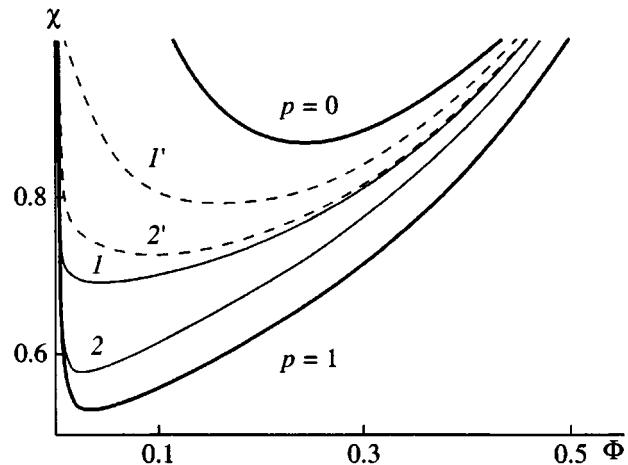


Рис. 2. Спинодали полизелектролитного раствора, рассчитанные с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые) образования ионных пар между противоположно заряженными ионами соли и ионами полимерных цепей. $N = 1000$, $f = 0.1$, $u = 5$, $\phi_s = 0.005$ (1, 1') и 0.01 (2, 2'). Полужирными линиями показаны спинодали нейтрального полимерного раствора ($p = 1$) и бессолевого полизелектролитного раствора ($p = 0$).

ше значение u , а следовательно и k , тем выше должна ионных пар в растворе и тем шире область фазового расслоения. На рис. 3 представлены спинодали в переменных $\chi-\phi_s$ при фиксированной объемной доли полимера в растворе и для различных значений параметра u . Видно, что при увеличении u однородное состояние раствора становится неустойчивым при меньших концентрациях соли.

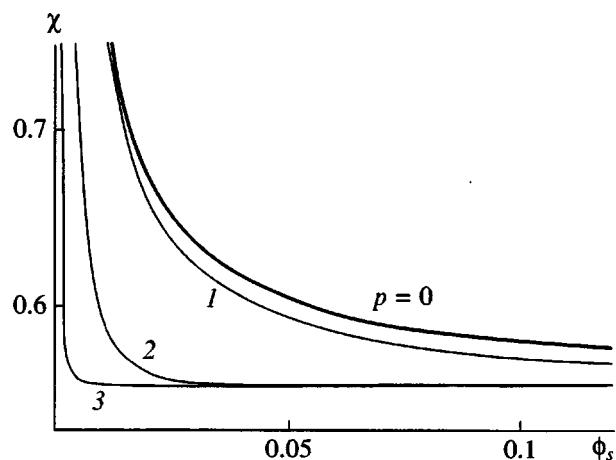


Рис. 3. Спинодали полизелектролитного раствора с учетом образования ионных пар в координатах $\chi-\phi_s$ для $N = 1000$, $f = 0.1$, $\Phi = 0.01$, $u = 1$ (1), 5 (2) и 8 (3).

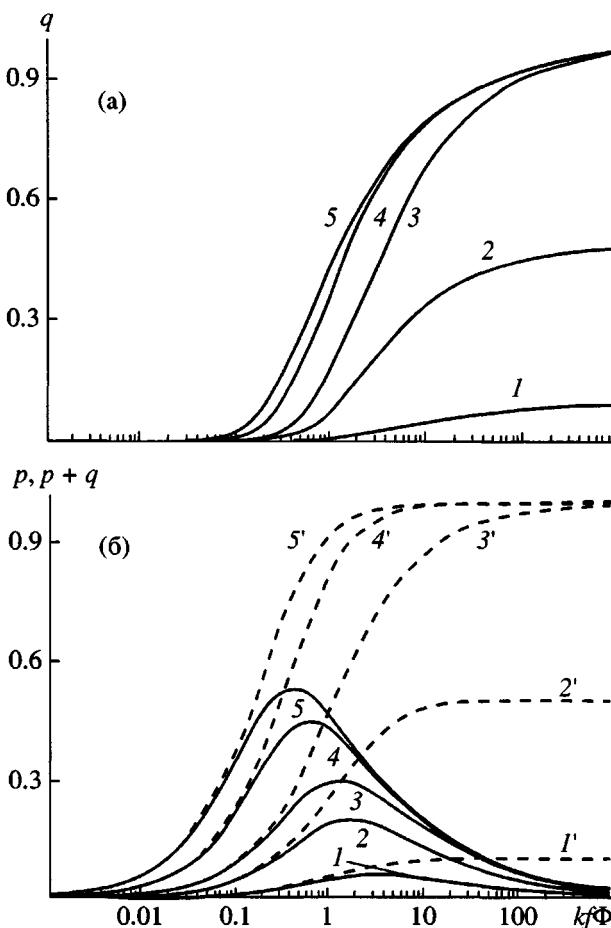


Рис. 4. Зависимости доли ионных пар q , включенных в мультиплеты (а), доли ионных пар p , не включенных в мультиплеты (сплошные кривые), и общей доли ионных пар в растворе $p + q$ (штриховые) (б) от $kf\Phi$ для $\phi_s/f\Phi = 0.1$ (1, 1'), 0.5 (2, 2'), 1 (3, 3'), 3 (4, 4') и 6 (5, 5').

ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР И МУЛЬТИПЛЕТОВ

Рассмотрим теперь общий случай, когда в растворе ионные пары могут образовывать мультиплеты. В этом случае из уравнений (11) и определений (14), (15) можно получить, что в равновесном состоянии p и q связаны с объемной долей противоионов в растворе, концентрацией соли и константой ассоциации следующим образом:

$$\frac{\phi_s k_2^2}{f\Phi k_1} f\Phi = \frac{k_2^2}{k_1} f\Phi p \left(1 + 2 \frac{k_2^2}{k_1} f\Phi p \right) + \frac{p}{1 - p - 2 \frac{k_2^2}{k_1} f\Phi p^2} \quad (24)$$

$$q = 2 \frac{k_2^2}{k_1} f\Phi p^2 \quad (25)$$

Видно, что значения p и q зависят от двух параметров $\phi_s/(f\Phi)$ и $f\Phi k_2^2/k_1$. Мы полагаем для простоты дальнейших вычислений, что константы ассоциации связаны соотношением (8), поэтому $k_2^2/k_1 = k$. Зависимости p и q от параметра $kf\Phi$ для различных значений отношения концентрации ионов соли к концентрации зарядов на полимерных цепях в растворе $\phi_s/(f\Phi)$ приведены на рис. 4а и 4б. На рис. 4б штриховыми линиями показаны также соответствующие зависимости полного числа ионных пар в растворе $p + q$. Видно, что доля мультиплетов и общая доля ионных пар являются монотонно возрастающими функциями параметра $kf\Phi$. В то же время зависимости $p(kf\Phi)$ имеют максимум, уменьшение доли свободных ионных пар связано с тем, что они начинают объединяться в мультиплеты (напомним, что по определению p – доля ионных пар, не включенных в мультиплетную структуру).

Анализируя уравнения (24) и (25), можно найти значения величин p и q в различных предельных случаях. Когда $kf\Phi \ll 1$ и $\phi_s/(f\Phi) \ll 1/(kf\Phi)$ величины p и q близки к нулю, $p \sim k\phi_s$, $q \sim kf\Phi(k\phi_s)^2$. При $kf\Phi \gg 1$ имеем следующие асимптотики: $p^2 \sim \phi_s/(f\Phi)/(kf\Phi)$, $q \sim \phi_s/(f\Phi)$ при $\phi_s/(f\Phi) < 1$ и $p \sim 1/\sqrt{kf\Phi} \ll 1$, $q \sim 1 - 1/\sqrt{kf\Phi} \sim 1$ при $\phi_s/(f\Phi) \geq 1$.

Когда концентрация ионов соли в растворе больше или равна концентрации зарядов на полимерных цепях, полное число ионных пар быстро растет в узком интервале значений $kf\Phi$ и их доля стремится к единице. Предельный случай, когда $p + q = 1$, соответствует раствору нейтрального полимера с ассоциирующими группами, роль которых играют ионные пары. Уравнение спинодали принимает следующий простой вид:

$$\frac{1}{N\Phi} + \frac{1}{1 - \Phi} - 2\chi - \frac{f}{\Phi} \frac{q}{1 + q} = 0 \quad (26)$$

Последнее слагаемое в этом уравнении, описывающее вклад ассоциации, всегда отрицательно. Фазовое поведение незаряженных ассоциирующих полимеров подробно анализировалось в

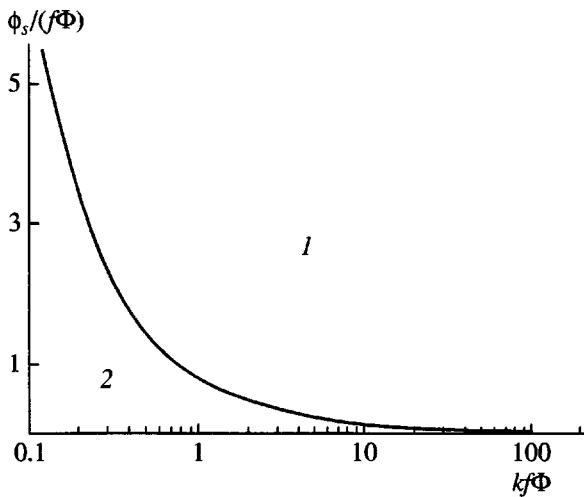


Рис. 5. Кривая $\chi_{ion} = 0$. В области 1 над кривой $\chi_{ion} > 0$; в области 2 под кривой $\chi_{ion} < 0$.

статьях [15–17]. Было показано, что присутствие ассоциирующих групп в растворе приводит к эффективному притяжению между всеми мономерными звеньями и к эффективному увеличению χ -параметра.

В общем случае, как было найдено выше, полная доля ионных пар в растворе и доля мультиплетов зависит от концентрации соли в растворе, объемной доли полимера и параметра u , описывающего полярность среды. Можно ожидать, что при повышении концентрации соли в растворах с большим значением u последний член уравнения спинодали (16) станет отрицательным и достаточно большим по абсолютному значению. На рис. 5 приведена кривая, соответствующая равенству нулю вклада χ_{ion} в параметр взаимодействия χ . Выше кривой величина χ_{ion} положительна, ниже – отрицательна. Следовательно, при значениях параметров $\phi_s/(f\Phi)$ и $k\Phi$, лежащих в области 2, кривая спинодального распада находится ниже спинодали нейтрального полимерного раствора.

На рис. 6–8 показано, как смещается спинодаль полиэлектролитного раствора при увеличении концентрации соли для различных значений параметра u . В полярном растворителе (рис. 6) доля ионных пар и мультиплетов растет с повышением концентрации соли, доля мультиплетов q , однако, остается незначительной во всем интервале изменения объемной доли полимера. В результате спинодаль полиэлектролитного раствора с увеличением концентрации соли стремится к

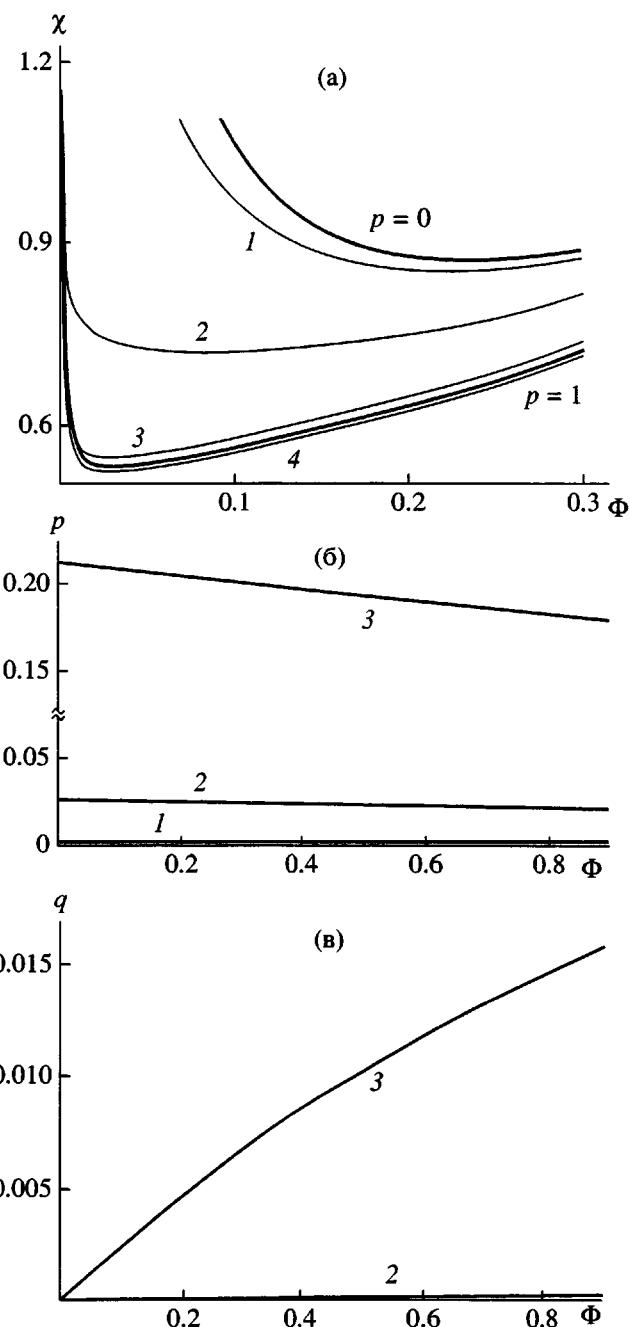


Рис. 6. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов (а); доля p ионных пар, не включенных в мультиплеты (б); доля q ионных пар, включенных в мультиплеты (в). $N = 1000$; $f = 0.1$; $u = 1$; $\phi_s = 0.001$ (1), 0.01 (2), 0.1 (3) и 0.5 (4). Полужирными линиями на рис. ба показаны спинодали нейтрального полимерного раствора ($p = 1$) и бессолевого полиэлектролитного раствора ($p = 0$).

спинодали нейтрального полимерного раствора. При больших концентрациях соли ($\phi_s = 0.5$) образование ионных пар приводит к тому, что спинодаль оказывается несколько ниже спинодали ней-

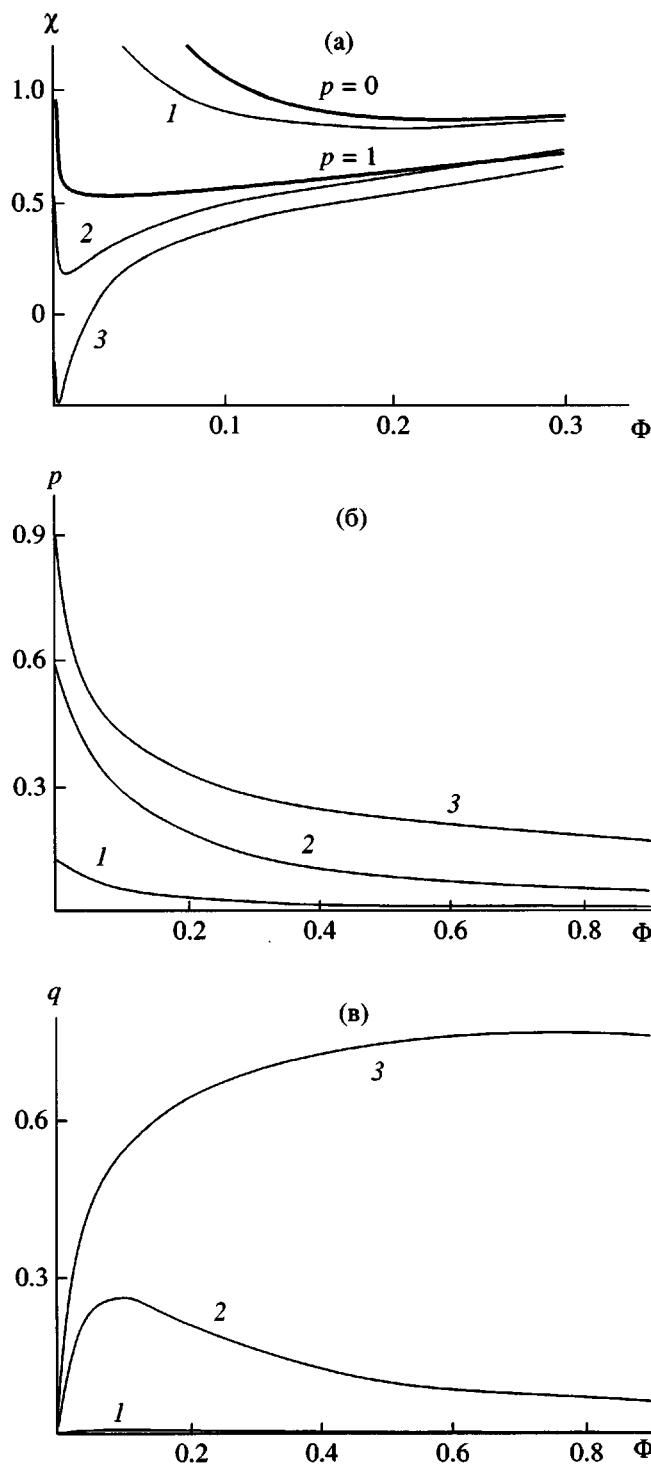


Рис. 7. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов (а); доля p ионных пар, не включенных в мультиплеты (б); доля q ионных пар, включенных в мультиплеты (в). $N = 1000$; $f = 0.1$; $u = 5$; $\phi_s = 0.001$ (1), 0.01 (2) и 0.1 (3). Полужирными линиями на рис. 7а показаны спинодали нейтрального полимерного раствора ($p = 1$) и бессолевого полиэлектролитного раствора ($p = 0$).

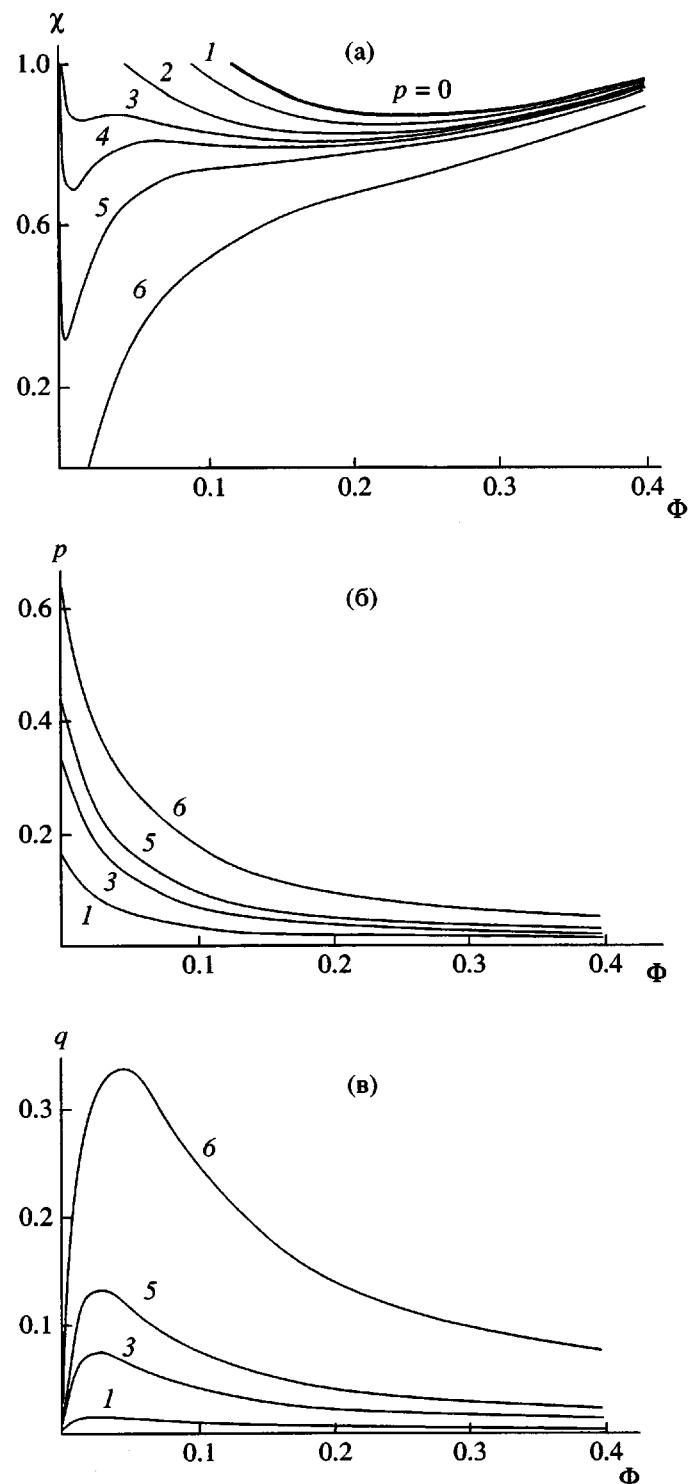


Рис. 8. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов (а); доля p ионных пар, не включенных в мультиплеты (б); доля q ионных пар, включенных в мультиплеты (в). $N = 1000$; $f = 0.1$; $u = 6$; $\phi_s = 0.0005$ (1), 0.001 (2), 0.0013 (3), 0.0015 (4), 0.002 (5) и 0.005 (6). Полужирной линией на рис. 8а показана спинодаль бессолевого полиэлектролитного раствора ($p = 0$).

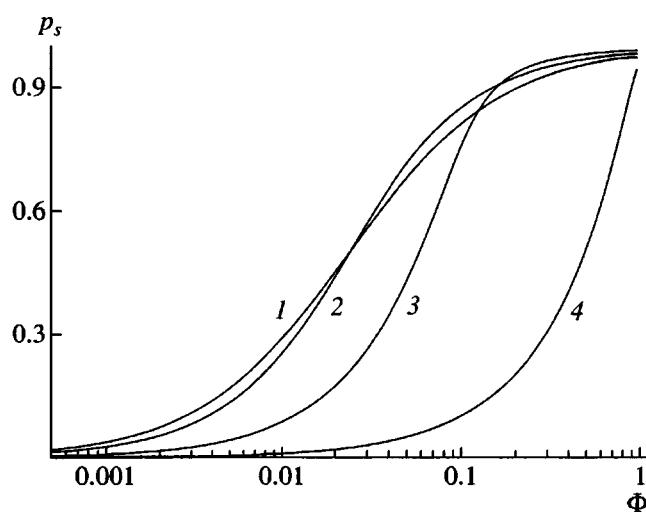


Рис. 9. Зависимости доли ионных пар по отношению к ионам соли $p_s = (p + q)f\Phi/\phi_s$ от Φ . $N = 1000$; $f = 0.1$; $u = 6$; $\phi_s = 0.0001$ (1), 0.0013 (2), 0.01 (3) и 0.1 (4).

трального раствора, что не достигается учетом простой экранировки солью.

Ситуация качественно меняется, если мы рассматриваем менее полярный растворитель (рис. 7). Увеличение параметра u способствует росту констант ассоциации k_1 и k_2 , в результате чего в растворителях с низкой полярностью равновесие реакций (3) и (4) смещается в сторону образования ионных пар и мультиплетов. Действительно, общая доля ионных пар и доля мультиплетов в растворе быстро увеличиваются с повышением концентрации соли, стремясь к единице (рис. 7б и 7в). В результате уже для небольших значений концентрации соли спинодаль полиэлектролитного раствора оказывается ниже спинодали нейтрального полимерного раствора, более того, критическая точка смещается в область хорошего растворителя $\chi < 0.5$.

Образование ионных пар и мультиплетов приводит к еще одному интересному эффекту: в малополярных растворителях при определенных концентрациях соли в растворе спинодали могут иметь два минимума (рис. 8а, кривые 3 и 4). Один минимум отвечает обычному полиэлектролитному раствору. При объемных долях полимера, соответствующих этому минимуму, отношение $\phi_s/(f\Phi)$ мало, и поскольку константа ассоциации достаточно велика, практически все ионы соли входят в состав ионных пар (для иллюстра-

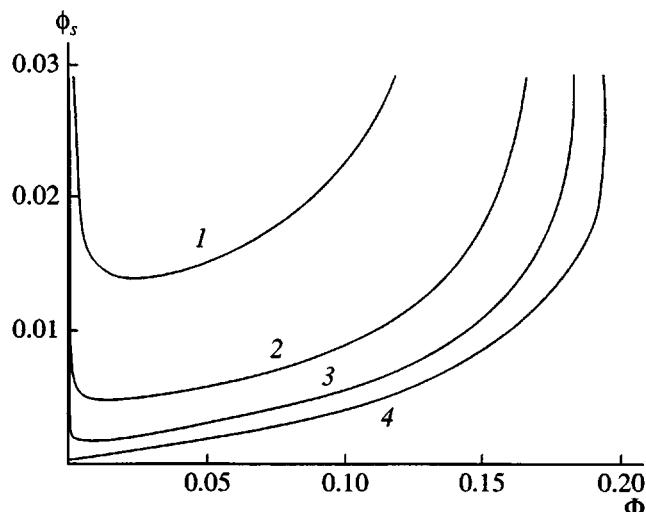


Рис. 10. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов. $N = 1000$; $f = 0.1$; $\chi = 0.5$; $u = 5$ (1), 6 (2), 7 (3) и 8 (4).

ции данного факта мы приводим на рис. 9 зависимости величины $p_s = (p + q)f\Phi/\phi_s$ от объемной доли полимера Φ). Несмотря на это, величина q близка к нулю. В результате мы имеем раствор полиэлектролитных цепей, степень заряженности которых уменьшается с увеличением концентрации соли ϕ_s . Поэтому с ростом ϕ_s минимум спинодали реализуется при меньших объемных долях полимера, и значение χ в этом минимуме уменьшается.

Второй локальный минимум в области малых значений Φ появляется, начиная с некоторой концентрации соли, благодаря агрегации ионных пар. Образование мультиплетов приводит к сшиванию полимерного раствора.

Наличие двух минимумов на спинодальной кривой свидетельствует о возможности существования тройной точки на фазовой диаграмме. Сосуществующие фазы – обедненная полимером фаза с низким количеством ионных пар, гелеобразная фаза со средним содержанием полимера, в которой мультиплеты играют роль сшивок, и, наконец, концентрированная полиэлектролитная фаза с практически полностью диссоциированными ионсодержащими группами (с малыми p и q).

На рис. 10 показаны спинодали в координатах $\phi_s - \Phi$ при фиксированном значении $\chi = 0.5$, соответствующем θ – растворителю для нейтральных звеньев полимерных цепей. Видно, что при увели-

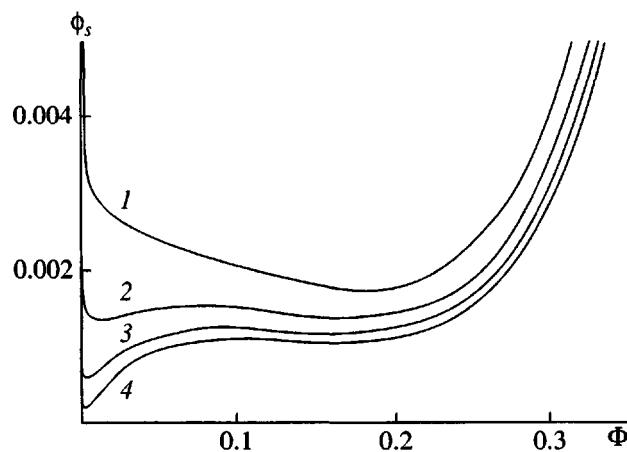


Рис. 11. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов. $N = 1000$; $f = 0.1$; $\chi = 0.8$; $u = 5$ (1), 6 (2), 7 (3) и 8 (4).

чении полярности растворителя область неустойчивости однородного состояния раствора растет.

На рис. 11 показаны аналогичные зависимости для $\chi = 0.8$. Как и следовало ожидать, при ухудшении качества растворителя однородное состояние раствора становится неустойчивым при меньших значениях концентрации соли. Кроме того, на этом рисунке опять отчетливо видно, что при определенных значениях u спинодали имеют два минимума.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В реальных экспериментах качество растворителя, описываемое в нашей модели параметром χ , часто меняется с температурой. Простейшая температурная зависимость параметра χ такова:

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{\theta}{T} \quad (27)$$

В θ -растворителе $\chi = 1/2$, предельное значение $\chi = 0$ соответствует высоким температурам.

Если считать, что параметр χ зависит от температуры согласно уравнению (27), то из рис. 7 (кривая 3) и 8 (кривая 6) можно сделать вывод о существовании коридора несмешиваемости, т.е. области, в которой однородное состояние полимерного раствора является абсолютно неустойчивым при любых температурах (спинодальные кривые уходят в область отрицательных значе-

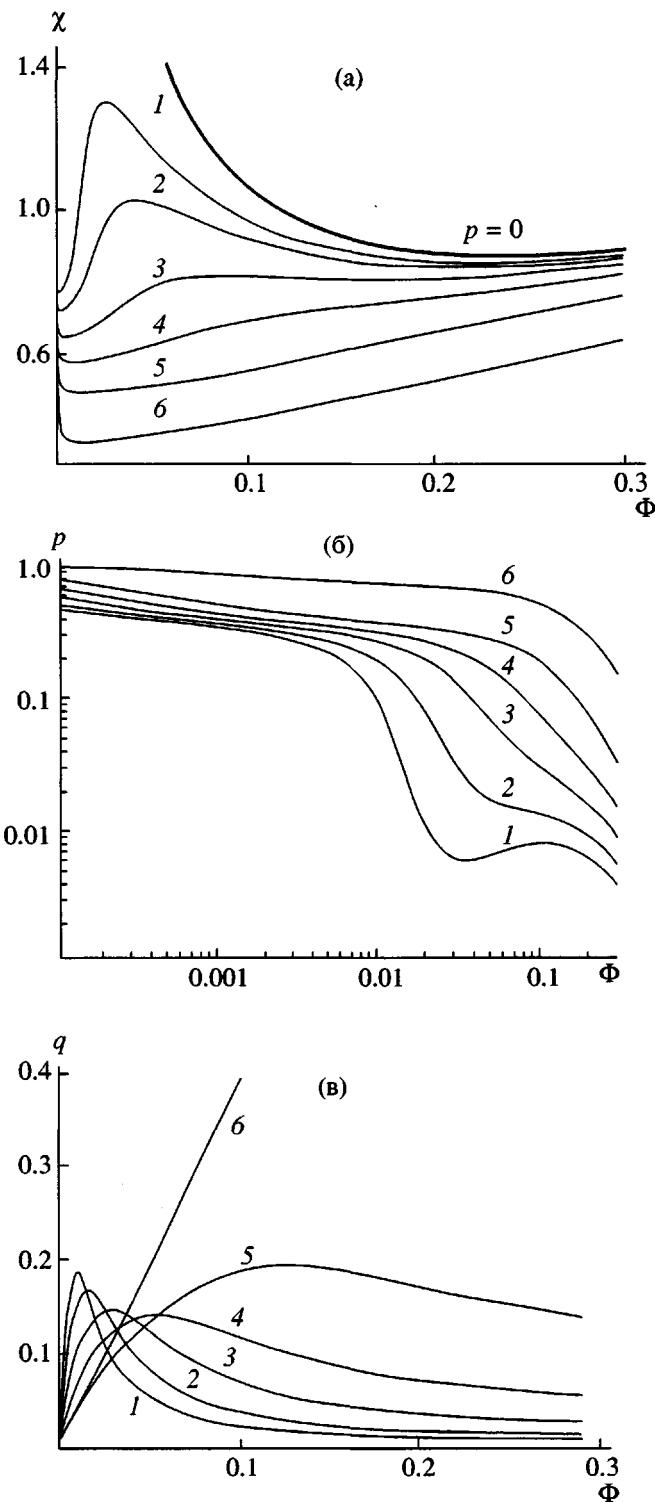


Рис. 12. Спинодали полиэлектролитного раствора с учетом образования ионных пар и мультиплетов (а); доля p ионных пар, не включенных в мультиплеты (б); доля q ионных пар, включенных в мультиплеты (в). $N = 1000$; $f = 0.1$; $u_0 = 5$; $\phi_s = 0.0003$ (1), 0.0005 (2), 0.001 (3), 0.002 (4), 0.005 (5) и 0.1 (6). Полужирной линией на рис. 12а показана спинодаль бессолевого полиэлектролитного раствора ($p = 0$).

ний χ). На самом деле такое поведение является следствием того, что в предыдущих разделах при расчете спинодальных кривых мы считали параметр u , а следовательно, и константы ассоциации k_1 и k_2 , фиксированными величинами. Однако очевидно, что константы ассоциации должны уменьшаться с повышением температуры, а следовательно, параметр Флори–Хаггинса χ и величина u не являются независимыми.

Зависимость параметра u от температуры дается уравнением (10), которое можно переписать в следующем виде:

$$u = u_0 \frac{\theta}{T}, \quad (28)$$

где мы ввели обозначение u_0 для значения параметра u при температуре $T = \theta$.

Учитывая температурную зависимость параметра χ (уравнение (27)), получаем связь между величинами u и χ :

$$u = 2u_0\chi \quad (29)$$

Спинодальные кривые, рассчитанные с учетом этого уравнения, представлены на рис. 12, из которого можно сделать несколько важных выводов. С одной стороны, как и следовало ожидать, при учете зависимости $u(\chi)$ коридор несмешиваемости пропадает. С другой стороны, наш вывод о том, что образование ионных пар и мультиплетов существенно влияет на устойчивость однородного состояния раствора, остается в силе. Видно, что при увеличении концентрации соли критическая точка опускается в область хорошего растворителя, где $\chi < 0.5$, иными словами, однородное состояние раствора может быть неустойчивым при достаточно высоких температурах. Наконец, общая форма спинодальных кривых не меняется; как и для случая фиксированного значения u , существует область значений параметров раствора, в которой спинодали имеют два минимума. Более того, при учете зависимости $u(\chi)$ при малых концентрациях соли повышается вероятность образования второго минимума, соответствующего разбавленному раствору при $f\Phi \sim \Phi_s$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы построили спинодальные кривые солевого полиэлектролитного рас-

твора, учитывая, что ионы полимерных цепей могут образовывать ионные пары и мультиплеты с противоположно заряженными одновалентными ионами соли. Учет образования ионных пар приводит к увеличению области спинодальной неустойчивости однородного состояния полиэлектролитного раствора. Этот эффект особенно ярко выражен в слабо полярных растворителях, в которых из-за большой величины константы ассоциации ионов доля ионных пар близка к единице и спинодальная кривая лежит вблизи спинодали нейтрального полимерного раствора даже при небольших концентрациях соли в растворе.

Образование мультиплетов, состоящих из двух ионных пар, вызывает дополнительное эффективное притяжение между всеми мономерными звеньями полимерных цепей и эффективное увеличение параметра Флори–Хаггинса χ . При этом критическая точка может смещаться в область $\chi < 0.5$, т.е. однородное состояние становится неустойчивым в условиях хорошего растворителя для незаряженных звеньев полимерных цепей. Кроме того, при определенных условиях спинодальные кривые имеют два минимума, т.е. на фазовых диаграммах может существовать тройная точка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
- Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
- Eisenberg A. // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 147.
- Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4098.
- Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 1. P. 45.
- Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 681.
- Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 5. P. 249.
- Moldakarimov S., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Kudaibergenov S. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 8. P. 780.

10. Philippova O.E., Sitnikova N.L., Demidovich G.B., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 4642.
11. Klooster N.Th.M., van der Touw F., Mandel M. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2070, 2078, 2087.
12. Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.
13. Wittmer J., Johner A., Joanny J.F. // J. Phys. II France. 1995. V. 5. № 4. P. 635.
14. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
15. Кудлай А.Н., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 282.
16. Ермошкин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 102.
17. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.

Spinodal Stability of a Salt Polyelectrolyte Solution: Effect of Formation of Ion Pairs and Multiplets

E. Yu. Kramarenko, I. Ya. Erukhimovich, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—For a salt polyelectrolyte solution, spinodal curves are constructed taking into account the possibility of formation of ion pairs and multiplets between ions of polymer chains and oppositely charged ions of a low-molecular-mass salt. The fraction of ion pairs and multiplets increases with increasing the salt concentration and the solvent polarity. It was shown that the attraction between ion pairs and the formation of multiplets lead to effective attraction between monomer units of polymer chains; as a result, the instability region of the homogeneous state of the solution widens. As the salt concentration in weakly polar media increases, the spinodal instability may develop even in a good (for uncharged polymer units) solvent. The region of solution parameters, where the spinodal curves exhibit two maxima—that is, where the existence of the triple point on the phase diagram is possible—is discovered.