

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В АТЕРМИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ¹

© 2005 г. А. О. Малахов, В. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.12.2004 г.
Принята в печать 16.05.2005 г.

Изучена спинодальная нестабильность смесей и растворов гомополимерных цепей, построенных из твердых сфер, в рамках приближения Перкуса–Йевика. Обнаружено фазовое расслоение, характеризующееся нижним критическим давлением растворения. Существенное условие для фазового разделения – учет сжимаемости системы. Нестабильность значительно возрастает с удлинением цепей макромолекул и с увеличением различий в размерах звеньев. Термодинамические функции при изобарическом смешении показывают, что в случае полимерной смеси “движущая сила” расслоения – энтропия, тогда как для полимерного раствора расслоение обязано энталпийному (объемному) эффекту. В то же время для обоих случаев фазовое разделение имеет преимущественно энтропийный характер, если рассматривать энтропию смешения при изохорических условиях.

ВВЕДЕНИЕ

Атермические смеси – это смеси, в которых частицы взаимодействуют только за счет эффекта исключенного объема. Самый известный пример такой системы – смесь твердых сфер, которая является прототипом для изучения термодинамики смесей простых жидкостей [1]. Фазовое поведение атермической смеси не зависит от температуры. Ее внутренняя энергия содержит только кинетический вклад и “не участвует” в фазовом расслоении. Свободная энергия Гельмгольца атермической системы $F = T(\text{const} - S)$ определяется только энтропией S . Если бинарная смесь способна (при определенном составе и объеме) расслоиться на две фазы, то, очевидно, это будет связано с увеличением ее энтропии. В таких случаях говорят об “энтропийных” фазовых переходах [2].

В настоящей работе мы исследуем фазовую стабильность атермической смеси макромолекул, представляющих собой цепочки из касающихся твердых сфер, при постоянном давлении (практически важная ситуация). Для моделирования таких цепочек используется полимерное обобще-

ние приближения Перкуса–Йевика [3, 4], которое в случае несвязанных звеньев сводится к своему классическому прототипу [1].

Такой выбор связан с двумя обстоятельствами. Во-первых, эта теория позволяет в явном виде получить уравнение состояния цепных молекул, показывающее очень хорошее согласие с результатами компьютерных экспериментов [3, 5, 6], а также выражения для термодинамических функций [7, 8]. Модельные цепочки из касающихся твердых сфер передают важнейшие черты реальных макромолекул: связанность звеньев и взаимодействия типа исключенного объема (взаимонепроницаемость как “своих”, так и “чужих” звеньев). Во-вторых, давно известно [9], что бинарная смесь (разорванных) твердых сфер гомогенна в рамках приближения Перкуса–Йевика при любых отношениях диаметров частиц и любых составах и давлениях. Поэтому интересно выяснить, как повлияет на термодинамическую стабильность смеси связывание твердых сфер в полимерные цепи и насколько чувствительно окажется фазовое поведение атермической полимерной смеси к различию размеров звеньев.

Расслоение бинарной смеси твердых сфер теоретически предсказано в этапной работе [10], в которой при использовании более строгого (по сравнению с приближением Перкуса–Йевика)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32717).

E-mail: malakhov@ips.ac.ru (Малахов Александр Олегович).

подхода было обнаружено фазовое разделение при отношении диаметров сфер больше пяти. Следующие за этим компьютерные эксперименты и теоретические работы [11, 12] подтвердили данный результат и показали, что бинарная смесь твердых сфер демонстрирует разнообразное фазовое поведение, включая расслоение типа жидкость–жидкость, жидкость–твердое тело и твердое тело–твердое тело. Ключевую роль играет асимметрия размеров частиц: для твердых сфер – это отношение их диаметров α . При малых $\alpha \leq 2$ или очень больших $\alpha \geq 20$ при расслоении возникают две твердые фазы. При $\alpha \geq 5–10$ возможно образование двух “жидких” фаз, однако такое расслоение оказывается метастабильным по отношению к разделению на “жидкую” и твердую фазы [11]. В работе [13] методами Монте-Карло и молекулярной динамики изучали смесь твердых сфер с $\alpha = 10$. Было обнаружено лишь гелеобразование, но не фазовое расслоение.

Наряду со смесью твердых сфер изучали фазовое поведение смесей несферических твердоядерных частиц. Методом Монте-Карло обнаружено расслоение смеси кубических частиц с отношением сторон, равным трем [14], а также фазовое разделение в бинарной смеси твердых сфероцилиндров с отношением диаметров, равным десяти [15]. В работах [16–18] изучали коллапс полимерной цепи в атермическом растворителе. Показано, что качество растворителя с увеличением его концентрации ухудшается, и цепь принимает размеры коллапсированного клубка (глобулы). При этом объем молекулы растворителя должен превышать объем полимерного звена.

Механизм расслоения бинарной атермической смеси связывают с возникновением эффективного притяжения между большими частицами. Впервые он был предложен при изучении коллоидно-полимерных растворов [19, 20]. При сближении двух больших сфер их исключенные объемы перекрываются и появляется дополнительный свободный объем для малых сфер, который пропорционален диаметру малых частиц и площади контакта больших частиц. В результате энтропия растворителя (малых частиц) увеличивается, что индуцирует эффективное притяжение между большими частицами. Возникающая агрегация больших частиц может привести к гелеобразованию (или) к фазовому разделению.

Следует подчеркнуть, что огромное количество выполненных исследований фазового поведения и структуры смесей твердых сфер (и шире – смесей твердоядерных частиц) вызвано их центральной, базисной ролью в бурно развивающейся области моделирования коллоидных супензий и коллоидно-полимерных растворов [21–24].

Отметим недавние работы, посвященные расслоению в атермических полимерных растворах. В работе [25] на основе так называемого обобщенного уравнения состояния “Flory-dimer” развита теория функционала плотности для полимерных растворов. При этом молекулы растворителя и полимерные звенья представляли собой твердые сферы разного диаметра. При увеличении давления было обнаружено фазовое расслоение типа жидкость–жидкость, причем только в том случае, когда звенья макромолекул больше молекул растворителя (в ~2 раза). Это неожиданный результат в свете ранних работ о поведении полимерной цепи в атермическом растворителе [16–18], где обоснована (и интуитивно, и фактически) необходимость прямо противоположного отношения размеров. В работе [26] изучали смесь коллоидных частиц (моделируемых твердыми сферами) и макромолекул, построенных из касающихся твердых сфер. Для этого использовали известную термодинамическую теорию возмущений Верхейма [27]. Было показано, что в такой смеси происходит фазовое расслоение, причем тем легче, чем длиннее полимер и чем больше отношение диаметра “растворителя” (коллоида) к диаметру полимерного звена (как минимум оно должно быть ≈ 4.5). Кроме того, было сделано заключение о том, что расслоение связано с большой положительной энталпийей смешения (обусловленной положительным объемом смешения), тогда как энтропийный вклад, напротив, благоприятствует гомогенной системе.

По сравнению со случаем полимерного раствора ситуация с фазовым поведением атермической полимерной смеси остается совершенно не изученной. Одна из основных целей настоящей работы – заполнение этого пробела. Предметом исследования является спинодальная нестабильность атермической бинарной смеси гомополимеров и бинарного полимерного раствора в зависимости от соотношения длины цепей и размеров звеньев компонентов; при этом анализируются их термодинамические функции смешения. Также

обсуждаются механизм и движущая сила фазового расслоения в атермических полимерных системах.

ТЕОРИЯ

Уравнение состояния и свободная энергия

Рассмотрим бинарную смесь гомополимеров А и В, состоящих из звеньев с диаметром σ_A и σ_B . Количество молекул каждого типа обозначим n_A и n_B , а число звеньев в них – N_A и N_B . Тогда $N_{\text{tot}} = n_A N_A + n_B N_B$ – полное число звеньев, а $\phi_i = n_i N_i / N_{\text{tot}}$ – мольная доля звеньев типа i . Фактор скжимаемости смеси Z можно представить как сумму вклада “разорванных” звеньев Z^{hs} и вклада Z^{bond} , обусловленного связыванием звеньев в цепи:

$$Z = Z^{\text{hs}} + Z^{\text{bond}}, \quad (1)$$

где $Z \equiv \beta p / \rho$, p – давление, $\rho = N_{\text{tot}} / V$ – полная плотность мономеров (звеньев) в объеме V и $\beta \equiv 1/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Выражения для Z^{hs} и Z^{bond} в приближении Перкусса–Йевика [3] имеют вид

$$Z^{\text{hs}} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0 (1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_0 (1 - \xi_3)^3} \quad (2)$$

$$Z^{\text{bond}} = -\phi_A \frac{N_A - 1}{N_A} g_{AA}^{\text{hs}}(\sigma_A) - \phi_B \frac{N_B - 1}{N_B} g_{BB}^{\text{hs}}(\sigma_B) \quad (3)$$

Здесь $\xi_s = (\pi/6)\rho(\phi_A \sigma_A^s + \phi_B \sigma_B^s)$, в частности, ξ_3 дает коэффициент упаковки смеси. В уравнение (3) входят радиальные функции распределения несвязанных одноименных сфер, определенные при их контакте:

$$g_{ii}^{\text{hs}}(\sigma_i) = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2 \sigma_i}{2(1 - \xi_3)^2} \quad (4)$$

Заметим, что связывание звеньев уменьшает давление смеси ($Z^{\text{bond}} < 0$), т.е. действует аналогично притяжению.

Уравнения (1)–(3) описывают бинарную смесь макромолекул, каждая из которых представляет собой последовательность касающихся твердых сфер. Цепи являются гибкими, так что каждое звено играет роль статистического (куновского)

сегмента. В соответствии с приближением Перкусса–Йевика прямые корреляции между несоседними по цепи звеньями отсутствуют. В то же время строго учтен факт взаимонепроницаемости звеньев, принадлежащих одной и той же или разным цепям.

Отметим, что то же уравнение состояния было получено в рамках многоплотностной теории Верхтхайма с использованием так называемого идеально-цепного полимерного приближения Перкусса–Йевика в работе [28], а также при помощи аналогичной аппроксимации в работе [6].

Свободную энергию Гельмгольца можно представить как

$$f \equiv \frac{\beta F}{N_{\text{tot}}} = f^{\text{id}} + f^{\text{ex}}, \quad (5)$$

где f^{id} – свободная энергия идеальной смеси (на одно звено, в единицах $k_B T$)

$$f^{\text{id}} = \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \frac{\rho_c \Lambda_i^3}{e} + \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln x_i$$

Здесь $\rho_c = \sum_i n_i / V$ – полная числовая плотность цепей, x_i – мольная доля, Λ_i – длина тепловой волны де Броиля цепей типа i . Это выражение можно также записать в виде

$$f^{\text{id}} = \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \frac{\rho \Lambda_i^3}{N_i e} \quad (6)$$

Избыточная свободная энергия f^{ex} для уравнения состояния (1) содержит вклад разорванных звеньев и вклад, учитывающий их связанность $f^{\text{ex}} = f^{\text{hs}} + f^{\text{bond}}$ [7, 8]:

$$f^{\text{hs}} = -\ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0 (1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{2\xi_0 (1 - \xi_3)^2} \quad (7)$$

$$f^{\text{bond}} = \left(1 - \frac{1}{\bar{N}}\right) \ln(1 - \xi_3) - \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)} \left[\sigma_A \phi_A \frac{N_A - 1}{N_A} + \sigma_B \phi_B \frac{N_B - 1}{N_B} \right], \quad (8)$$

где \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации ($1/\bar{N} = \phi_A/N_A + \phi_B/N_B$).

Спинодаль и критическая точка

Бинарная смесь стабильна при данных p и T , если $G_2 \equiv (\partial^2 g / \partial \phi_A^2)_{\beta, p} \geq 0$, где $g \equiv \beta G / N_{\text{tot}} = f + Z -$ энергия Гиббса на одно звено (в единицах $k_B T$). Выражение для G_2 имеет вид

$$G_2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi_A^2} \right)_{\beta, V} - B_T \rho^2 \left(\frac{v_A}{N_A} - \frac{v_B}{N_B} \right)^2$$

Здесь $B_T = (\partial \beta p / \partial \rho)_{\beta, \{n_i\}}$ – приведенный изотермический модуль упругости, а $v_i = (\partial V / \partial n_i)_{p, T, n_j \neq i}$ – парциальный молекулярный объем компонента i . Это равенство можно преобразовать в более удобную форму:

$$G_2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi_A^2} \right)_{\beta, V} - K_T \left(\frac{\partial Z}{\partial \phi_A} \right)_{\beta, V}^2, \quad (9)$$

где $K_T = B_T^{-1}$ – приведенная изотермическая сжимаемость. На спинодали G_2 обращается в нуль. Первое слагаемое в правой части выражения (9) суть вклад при $V = \text{const}$ (“несжимаемый” вклад) и учитывая соотношения (5) и (6), есть

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi_A^2} \right)_{\beta, V} = \frac{1}{N_A \phi_A} + \frac{1}{N_B \phi_B} + \left(\frac{\partial^2 f^{\text{ex}}}{\partial \phi_A^2} \right)_{\beta, V} \quad (10)$$

Второе слагаемое в правой части формулы (9) отрицательно и, следовательно, дестабилизирует смесь. Этот (“сжимаемый”) вклад учитывает флуктуации объема смеси и играет существенную роль в фазовой стабильности полимерных систем [29].

В критическом состоянии кроме равенства $G_2 = 0$ должно выполняться условие $G_3 = (\partial G_2 / \partial \phi_A)_{\beta, p} = 0$.

Избыточные функции смешения

Для расчета избыточных функций смешения необходимо определить так называемые остаточные функции смеси. Они представляют собой разность между термодинамической функцией реального и идеального растворов при том же составе, давлении и температуре. Остаточная функция Гиббса (на одно звено) есть $g^{\text{Res}} = f^{\text{Res}} + Z^{\text{Res}}$.

Важно отметить, что остаточная свободная энергия Гельмгольца f^{Res} (при постоянном давлении) не совпадает с избыточной свободной энергией $f^{\text{ex}} = f - f^{\text{id}}$, которая является остаточной функцией Гельмгольца при $V = \text{const}$. Соотношение между ними таково [30]:

$$f^{\text{Res}} = f^{\text{ex}} - \frac{1}{N} \ln(Z \bar{N})$$

Учитывая, что $Z^{\text{Res}} = Z - 1/\bar{N}$, остаточная функция Гиббса

$$g^{\text{Res}} = f^{\text{ex}} - \frac{1}{N} \ln(Z \bar{N}) + Z - \frac{1}{\bar{N}}$$

В случае атермического раствора, для которого остаточная внутренняя энергия равна нулю, очевидно $h^{\text{Res}} = Z^{\text{Res}}$; $s^{\text{Res}} = -f^{\text{Res}}$, где h^{Res} – остаточная энталпия смеси (на одно звено, в единицах $k_B T$), s^{Res} – остаточная энтропия (на одно звено, в единицах k_B) при фиксированном давлении.

Избыточные термодинамические функции смешения выражаются через остаточные функции смеси и чистых компонентов. Например, избыточная функция смешения Гиббса для бинарной смеси

$$g^E = g^{\text{Res}}(p, \phi_A) - \phi_A g^{\text{Res}}(p, 1) - \phi_B g^{\text{Res}}(p, 0) \quad (11)$$

Аналогично определяется избыточная энталпия h^E , которая для атермической смеси равна избыточному фактору сжимаемости Z^E . Избыточная (приведенная) энтропия смешения может быть затем определена из тождества $s^E = h^E - g^E$. Энергия Гиббса смешения находится по формуле

$$g^M \equiv g^E + g^{M(\text{id})} = g^E + \frac{\phi_A}{N_A} \ln x_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln x_B, \quad (12)$$

где $g^{M(\text{id})}$ – энергия Гиббса смешения для идеального раствора. Энтропия смешения $s^M = h^M - g^M$, где, где h^M – энталпия смешения, равная для атермической смеси $\beta p V^M / N_{\text{tot}}$ (V^M – изменение объема при смешении). Относительное изменение объема при смешении

$$V^M / V_0 \equiv (V - V_0) / V_0 = Z^E / \sum_i \phi_i Z_i^0 \quad (13)$$

(V_0 – полный объем чистых компонентов при данном давлении, Z_i^0 – фактор сжимаемости чистого i -го компонента).

Перед тем как перейти к обсуждению результатов, отметим следующее. В атермических системах фазовый переход типа жидкость–жидкость может конкурировать с отвердеванием (расслоением типа жидкость–твердое тело). При этом равновесное сосуществование жидкой и твердой фазы может быть термодинамически более стабильным по сравнению с равновесием жидкость–жидкость [11, 24]. Для однокомпонентной системы твердых сфер хорошо известна величина коэффициента упаковки ($\eta_f = 0.494$), при которой система переходит в твердую фазу (замораживается) [1]. Отвердевание свободносочлененных цепей из N касающихся твердых сфер изучено в работе [31] с помощью метода Монте-Карло. Оказалось, что в диапазоне $N = 3–8$ величина η_f растет от 0.53 до 0.54. Переход жидкость–твердое тело для чистых цепей из твердых сфер исследован в работе [32] с помощью термодинамической теории возмущений [27]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [31]. Кроме того, было заключено [32], что величина η_f должна асимптотически стремиться к некоторому пределу при больших значениях N .

В связи с этим при расчете спинодалей давление смеси ограничивали величиной, при которой коэффициенты упаковки чистых цепей не превышали бы величины $\eta = 0.55$, а чистых мономеров – величины $\eta = 0.5$. Принятое ограничение означает, что чистые компоненты А и В находятся в том же агрегатном состоянии, что и сама (однородная) смесь. Вопрос о стабильности расслоения типа жидкость–жидкость по отношению к расслоению на жидкую и твердую фазы для бинарной смеси цепей из твердых сфер требует отдельного исследования и выходит за рамки настоящей работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Решение уравнения спинодали ($G_2 = 0$) было представлено в координатах полная объемная доля (коэффициент упаковки) η – состав ϕ_B (мольная доля звеньев компонента В). Параметрами при этом являются длина цепей компонентов и отношение размера звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$. Преобра-

зование спинодальных кривых из координат $\eta-\phi_B$ в координаты $p^*-\phi_B$ осуществляли с помощью уравнения состояния (через p^* обозначено приведенное давление $\beta p \sigma_B^3$). Отметим, что для рассматриваемой атермической системы спинодальные кривые в координатах $\eta-\phi_B$ или $p^*-\phi_B$ от температуры не зависят. Легко показать, что условие $(\partial p^*/\partial \phi_B)_{\beta, G_2} = 0$ соответствует критической точке, т.е. критическое давление отвечает экстремуму спинодальной кривой.

Приведенное давление $p^* \sim 1/T$, поэтому для атермической системы нижнее критическое давление формально соответствует верхней критической температуре (при постоянном давлении). На эту обратную аналогию между давлением в атермических системах и температурой в обычных ван-дер-ваальсовых смесях указывалось, например, в работе [33]. Тем самым увеличение давления в изучаемой смеси эквивалентно понижению температуры в системе с наличием притяжения между частицами.

Вернемся к выражению для спинодали (9). Интересно проверить, будет ли наблюдаться расслоение бинарной несжимаемой системы, т.е. если учитывается лишь первое слагаемое в уравнении (9). Проведенные вычисления для всех возможных ситуаций дали отрицательный ответ. Иначе говоря, всегда $(\partial^2 f / \partial \phi_A^2)_{\beta, V} > 0$, и фазовая нестабильность рассматриваемой атермической системы проявляется только при учете ее сжимаемости. Расслоение также отсутствует, если цепи гомополимеров А и В составлены из одинаковых звеньев ($\alpha = 1$), как бы сильно при этом не различалась длина цепей.

Полимерная смесь

Рассмотрим результаты расчетов для бинарной смеси цепей из твердых сфер. Спинодальные кривые для случая равной длины макромолекул приведены на рис. 1. Внутри спинодалей смесь становится абсолютно нестабильной и состоит из двух фаз. Спинодальная область расширяется с ростом α , а критические значения коэффициента упаковки η_{cr} и давления p_{cr}^* при этом поникаются. С уменьшением длины цепей компонентов (при данном α) двухфазная область сужается, а критическое давление повышается.

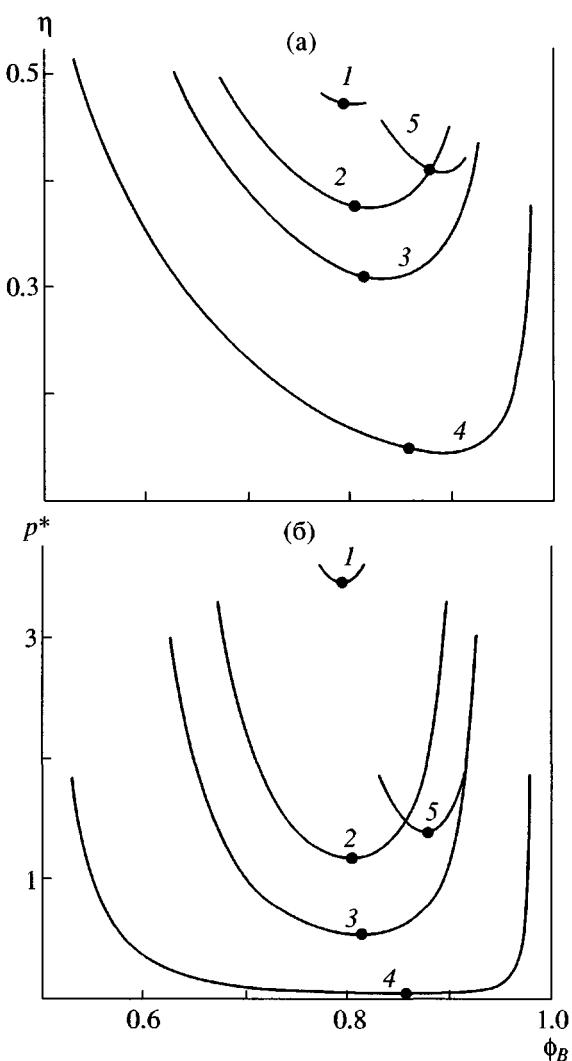


Рис. 1. Спинодальные кривые для бинарной смеси гомополимеров в координатах коэффициент упаковки–мольная доля звеньев компонента В (а), приведенное давление–мольная доля звеньев компонента В (б) в зависимости от отношения диаметра звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$: $\alpha = 1.6$ (1), 1.65 (2), 1.7 (3, 5) и 2 (4); $N_A = N_B = 100$ (1–4) и 50 (5). Критические значения показаны кружками.

На рис. 2 показаны избыточные свойства смеси и функции смешения. Избыточная энталпия h^E , хотя и положительна, но очень мала, и положительная избыточная энергия Гиббса g^E почти полностью обязана отрицательной избыточной энтропии s^E (рис. 2а). Отклонения от идеальности вызваны энтропийными эффектами, так что $g^E \approx -s^E$ в соответствии с термодинамическим определением атермических систем [34]. С повыше-

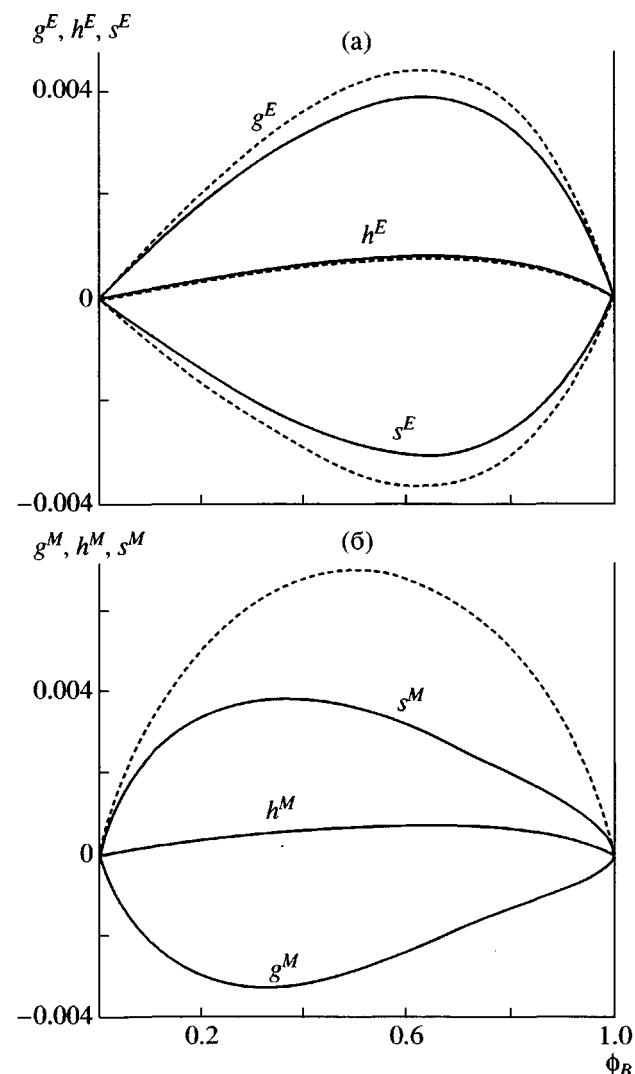


Рис. 2. Избыточные функции смешения (а) и функции смешения (б) для бинарной смеси гомополимеров с $\alpha = 1.7$ и $N_A = N_B = 100$. Избыточные функции изображены при $p^* = p_{cr}^*$ (сплошные линии) и $p^* = 2p_{cr}^*$ (штриховые). Функции смешения приведены при $p^* = 2p_{cr}^*$. Штриховой линией на рис. 2б показана идеальная энтропия смешения.

нием давления отклонения от идеальности возрастают. Относительный объем смешения (выражение (13)) положителен и не превышает 0.04% при p_{cr}^* для случая $\alpha = 1.7$ и $N_A = N_B = 100$. Функции смешения показаны на рис. 2б: энергия смешения Гиббса g^M увеличивается с давлением и при $p^* > p_{cr}^*$ зависимость g^M от состава показывает два минимума (построением общей касательной к которым могут быть найдены составы фаз).

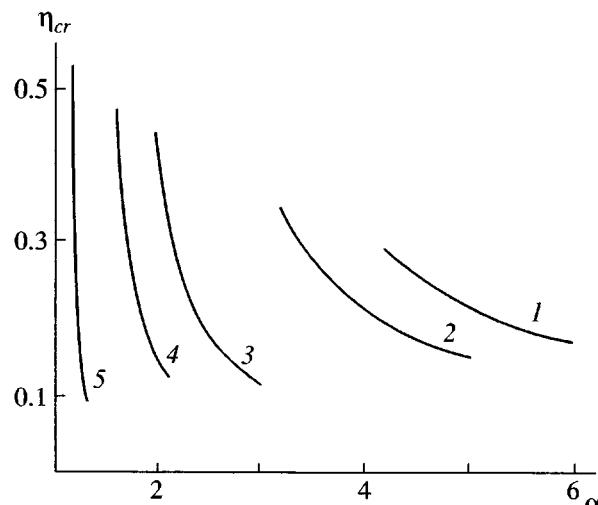


Рис. 3. Зависимость критического коэффициента упаковки от $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ для бинарной смеси гомополимеров одинаковой длины. $N = 15$ (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4) и 1000 (5).

Механизм фазового разделения в атермической смеси цепей из твердых сфер можно интерпретировать по аналогии с колloidно-полимерными системами [19, 20]. Он имеет энтропийную природу и связан с тем, что сближение больших звеньев (звеньев полимера А) увеличивает доступный объем для полимера В, тем самым повышая его энтропию. Этот энтропийный выигрыш приводит к эффективному притяжению между звеньями полимера А. В то же время агрегация звеньев полимера А обедняет его собственный конформационный набор и, следовательно, приводит к потере энтропии. Баланс двух указанных энтропийных эффектов должен, вероятно, соответствовать критической точке.

Почему связанность мономеров в цепи благоприятствует координации одноименных молекул и приводит к расслоению (напомним, что соответствующая бинарная смесь несвязанных мономеров гомогенна в приближении Перкусса–Йевика)? Возможное качественное объяснение таково, что благодаря связанности звеньев в цепи их агрегация носит кооперативный характер (так как сблизившиеся звенья “тянут” за собой соседей по цепи), эффективное притяжение между ними сильнее по сравнению со случаем разорванных звеньев и, как следствие, смесь длинных молекул оказывается ближе к фазовому расслоению, чем смесь коротких молекул и тем более мономеров.

Возникает вопрос, какая минимальная длина цепей из твердых сфер необходима для того, чтобы произошло расслоение? Расчеты показали, что при очень больших α расслоение возникает уже в смеси димеров. Так, при $\alpha = 55$ критическое значение коэффициента упаковки для смеси димеров $\eta_{cr} \approx 0.5$ (и соответственно еще меньше при $\alpha > 55$). Однако при этом критическое давление смеси так велико, что коэффициент упаковки чистого компонента А (больших димеров) равен 0.986, что, конечно, не имеет смысла. Разумно (как уже отмечалось выше) принять за максимальную величину коэффициента упаковки чистых компонентов значение 0.55. При таком условии минимальная длина цепей, достаточная для расслоения, получается равной 12, а соотношение диаметров при этом должно быть ≥ 6 .

На рис. 3 представлена зависимость критического значения коэффициента упаковки от отношения размеров звеньев для смеси цепей из касающихся твердых сфер. Для данной длины цепей значение η_{cr} уменьшается с ростом α . Чем длиннее цепи компонентов, тем меньших различий размеров звеньев требуется для расслоения смеси. В пределе бесконечной длины цепей величина α асимптотически стремится к единице.

Полимер–растворитель

В случае раствора полимера В в растворителе А фазовое разделение индуцируется как различиями в размерах мономеров, так и в длине цепей. Как уже говорилось выше, одного только различия в длине цепей недостаточно для расслоения (по крайней мере в рамках настоящей модели). На рис. 4 показаны спинодали для раствора полимера В длиной 1000 в растворителе А. В отличие от случая полимерных смесей в данной ситуации (когда $N_A \ll N_B$) для расслоения требуются большие различия диаметров сфер А и В, причем должно быть $\sigma_A > \sigma_B$. Это находится в согласии с результатами работ по коллапсу полимерной цепи в атермическом растворителе [16–18]. Расслоение происходит при высоких концентрациях полимера ϕ_B и весьма заметных значениях α . Видно, что увеличение α (при $N_A = 1$) приводит к уменьшению критической плотности упаковки и давления, а также к расширению двухфазной области. Еще больше эта область расширяется при замене мономерного растворителя на димерный и, тем

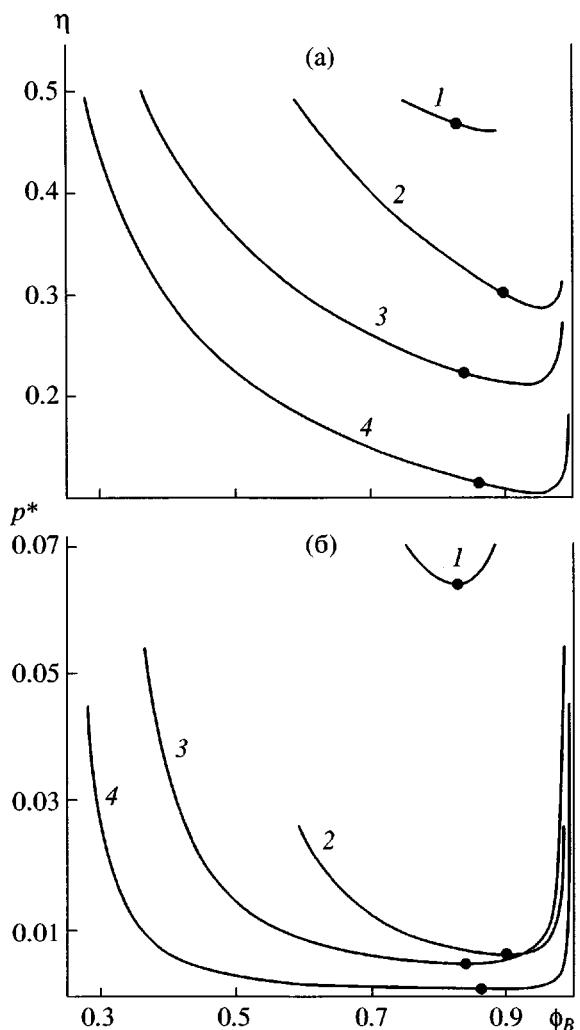


Рис. 4. Спинодальные кривые для раствора полимера B ($N_B = 1000$) в растворителе A в координатах коэффициент упаковки–мольная доля звеньев полимера (а), приведенное давление–мольная доля звеньев полимера (б) в зависимости от отношения диаметра звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$: $\alpha = 6$ (1, 3, 4) и 8 (2); $N_A = 1$ (1, 2), 2 (3) и 4 (4). Критические значения показаны кружками.

более, тетрамерный (при данной величине α). Заметим, что объемная доля полимера, определяемая как $\tilde{\phi}_B = \phi_B \sigma_B^3 / (\phi_A \sigma_A^3 + \phi_B \sigma_B^3)$, в критической точке очень мала (около 0.02 для примера, изображенного на рис. 4).

Каково минимальное значение α , необходимое для расслоения полимерного раствора? Для бесконечно длинного полимера B, находящегося в мономерном растворителе A, мы нашли $\alpha_{\min} \approx$

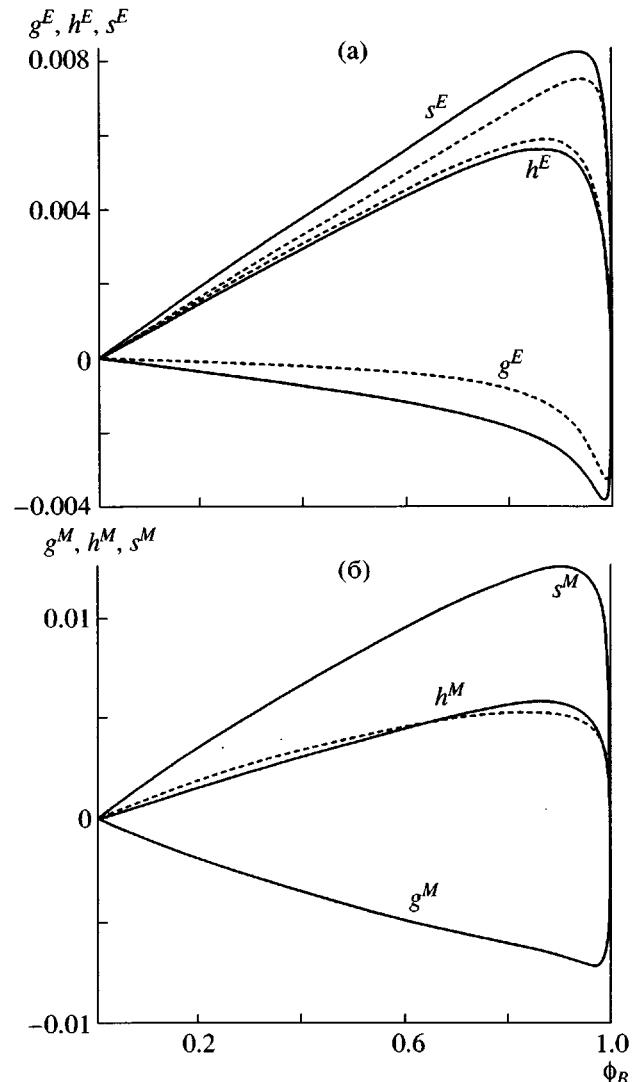


Рис. 5. Избыточные функции смешения (а) и функции смешения (б) для полимерного раствора с $\alpha = 8$, $N_A = 1$, $N_B = 1000$. Избыточные функции изображены при $p^* = p_{\text{cr}}^*$ (сплошные линии) и $p^* = 1.2 p_{\text{cr}}^*$ (штриховые). Функции смешения приведены при $p^* = 1.2 p_{\text{cr}}^*$. Штриховой линией на рис. 5б показана идеальная энтропия смешения.

≈ 5.33 (или $\alpha_{\min}^{-1} \approx 0.19$); при этом $\eta_{\text{cr}} = 0.5$. Отметим, что в недавней работе [26] для той же величины η_{cr} был получен результат $\alpha_{\min}^{-1} \approx 0.22$.

Избыточные термодинамические функции и функции смешения для атермического полимерного раствора приведены на рис. 5. В отличие от случая полимерной смеси, когда длина цепей компонентов одинакова (или различается не слишком сильно), наблюдается интересное изменение

хода избыточных функций. Вместо ряда $g^E > h^E > s^E$, причем $g^E > 0$, $h^E \approx 0$, $s^E < 0$, обнаруженного для полимерной смеси (рис. 2а), в данном случае $s^E > h^E > g^E$ (рис. 5а). Избыточная энтропия становится положительной (в согласии с классическим подходом Флори–Хаггинаса). Избыточная энергия Гиббса g^E в отличие от случая полимерной смеси становится отрицательной во всей области составов (даже при давлении, несколько превышающем критическое). Отметим наличие точек перегиба на зависимости $g^E(\phi_B)$. Избыточная энталпия $h^E > 0$ и вносит заметный вклад, сопоставимый с (благоприятным для смешения) энтропийным вкладом (особенно при надкритическом давлении). Функция смешения Гиббса g^M (рис. 5б) имеет область отрицательной кривизны при $p^* > p_{cr}^*$, что свидетельствует об образовании двухфазной системы. Относительный объем смешения (выражение (13)) для случая $\alpha = 8$ и $N_A = 1$, $N_B = 100$ достигает $\sim 2\%$ при p^* , что на 1–2 порядка больше по сравнению со случаем смеси полимеров.

Обращает на себя внимание то, что для атермического полимерного раствора энталпия смешения ($h^M = h^E$) отнюдь не мала и фактически является “движущей силой” расслоения (аналогичный вывод был получен в работе [26]). Это, по-видимому, противоречит распространенному утверждению о чисто энтропийной природе расслоения в атермических системах [2, 14, 35]. Возникшую проблему можно разрешить следующим образом.

Поскольку для систем с потенциалом межмолекулярного взаимодействия типа твердых сфер внутренняя энергия смешения равна нулю, энергия смешения Гиббса есть

$$G^M = H^M - TS^M = pV^M - TS^M, \quad (14)$$

где S^M – энтропия смешения при изобарическом образовании раствора, V^M – изменение объема при смешении (в нашем случае $V^M > 0$ при давлениях равных или больших критического).

Ясно, что энтропия S^M включает в себя вклад, связанный с увеличением объема системы при изобарическом смешении. Чтобы выявить этот вклад, найдем выражение для энтропии смешения

при изохорическом образовании раствора S_v^M . При этом объем раствора V_0 равен сумме объемов чистых компонентов. Выражение для S_v^M можно найти с помощью разложения ее в ряд Тейлора [36]:

$$\begin{aligned} S_v^M - S^M &= S(T, V_0, \{\phi_i\}) - S(T, V, \{\phi_i\}) = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \{\phi_i\}} (V_0 - V) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{T, \{\phi_i\}} (V_0 - V)^2 + \dots \end{aligned}$$

Ограничивааясь членом второго порядка по объему смешения $V^M \equiv V - V_0$, получаем

$$S^M - S_v^M = \frac{pV^M}{T} + \frac{1}{2}B_T \left(\frac{V^M}{V} \right)^2 k_B N_{tot}, \quad (15)$$

где B_T – приведенный модуль упругости. Это выражение дает (деленную на температуру) работу расширения системы от объема V_0 до V . Соотношение (14) теперь принимает вид

$$G^M = -TS_v^M - \frac{1}{2}B_T \left(\frac{V^M}{V} \right)^2 k_B TN_{tot}$$

Второе слагаемое очень мало по сравнению с первым: для расслаивающихся полимерных смесей оно не превышает сотых долей процента. Для атермических полимерных растворов (где необходимы заметные величины α , как, например, на рис. 5б) оно меньше 1.5%. Поэтому с высокой точностью $G^M \approx -TS_v^M$ и, таким образом, расслоение атермической системы при данном давлении связано с увеличением энтропии, рассчитанной для изохорического смешения. Тем самым фазовое расслоение в атермических полимерных системах можно трактовать как почти энтропийное в указанном выше смысле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках обобщенной (полимерной) теории Перкуса–Йевика исследована фазовая стабильность бинарных атермических полимерных смесей и растворов. Обнаружено, что необходимым условием фазового расслоения атермических полимерных систем является учет их сжимаемости. Смеси гомополимеров расслаиваются при повышении давления при определенном различии размеров звеньев – тем меньшем, чем длиннее мак-

ромолекулы. Расслоение полимерного раствора происходит, если размер молекулы растворителя заметно (более, чем в 5 раз) превышает размер полимерного звена. В случае полимерной смеси основной вклад в нестабильность вносит отрицательная избыточная энтропия, тогда как для ионо-полимерного раствора расслоение доминируется большой положительной энталпийей смешения. Тем не менее в обоих ситуациях фазовое разделение может рассматриваться как имеющее энтропийную природу, если изменение энтропии относить к изохорическому процессу.

В заключение отметим, что модель атермической полимерной смеси может служить удобной точкой отсчета для исследования фазового поведения смесей с более реалистичным потенциалом взаимодействия. Одним из интересных ее обобщений является учет неаддитивности отталкивания между разноименными звеньями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen J.P., McDonald I.R. *Theory of Simple Liquids*. London: Academic, 1986.
2. Frenkel D. // *Physica A*. 1999. V. 263. № 1–4. P. 263.
3. Chiew Y.C. // *Mol. Phys.* 1990. V. 70. № 1. P. 129.
4. Chiew Y.C. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 7. P. 5067.
5. Chang J., Sandler S.I. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 8. P. 3196.
6. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 5. P. 2011.
7. Malakhov A.O., Brun E.B. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 23. P. 6262.
8. Малахов А.О., Брун Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 84.
9. Lebowitz J.L., Rowlinson J.S. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 1. P. 133.
10. Biben T., Hansen J.-P. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. № 17. P. 2215.
11. Dijkstra M., van Roij R., Evans R. // *Phys. Rev. E*. 1999. V. 59. № 5. P. 5744.
12. Lekkerkerker H.N.W., Oversteegen S.M. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. 9317.
13. Lue L., Woodcock L.V. // *Mol. Phys.* 1999. V. 96. № 9. P. 1435.
14. Dijkstra M., Frenkel D., Hansen J.-P. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 4. P. 3179.
15. Dijkstra M., van Roij R. // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 56. № 5. P. 5594.
16. Luna-Barcenas G., Bennett G.E., Sanchez I., Johnston K.P. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 24. P. 9971.
17. Suen J.K.C., Escobedo F.A., de Pablo J.J. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 3. P. 1288.
18. Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R. // *Eur. Phys. J. B*. 1998. V. 5. P. 881.
19. Asakura S., Oosawa F. // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. № 7. P. 1255.
20. Asakura S., Oosawa F. // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 33. № 126. P. 183.
21. Zherenkova L.V., Mologin D.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. № 9. P. 753.
22. Dijkstra M., Brader J.M., Evans R. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. P. 10079.
23. Fuchs M., Schweizer K.S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. R239.
24. Poon W.C.K. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. R859.
25. Forsman J., Woodward C.E., Freasier B.C. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 4. P. 1915.
26. Paricaud P., Varga S., Jackson G. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 18. P. 8525.
27. Wertheim M.S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 12. P. 7323.
28. Stell G., Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 11. P. 5444.
29. Sanchez I.C. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 4. P. 908.
30. Smith J.M., van Ness H.C., Abbott M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill, 1996.
31. Malanoski A.P., Monson P.A. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 17. P. 6899.
32. Vega C., MacDowell L.G. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. No. 23. P. 10411.
33. Gazzillo D. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 6. P. 4565.
34. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
35. Biben T., Hansen J.-P. // *Physica A*. 1997. V. 235. P. 142.
36. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: МГУ, 1980. С. 53.

Phase Separation in Athermal Polymer Systems

A. O. Malakhov and V. V. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The spinodal instability of mixtures and solutions of homopolymer chains composed of hard spheres was studied in terms of the Percus–Yevick approximation. Phase separation characterized by the lower critical solution pressure was revealed. An essential condition for phase separation is allowance for the compressibility of the system. Instability considerably increases with an increase in the chain length of macromolecules and with an increase in difference in size between units. Thermodynamic functions of mixing under isobaric conditions show that a driving force in the case of a polymer mixture is entropy, whereas phase separation in a polymer solution is due to the enthalpy (volume) effect. At the same time, phase separation is predominantly entropy-driven in both cases if the entropy of mixing is taken under isochoric conditions.