

УДК 541.64:539.199:532.73

ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ¹

© 2005 г. Т. М. Бирштейн, В. М. Амосков, А. А. Меркульева,
Д. К. Беляев, П. А. Яковлев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 12.04.2004 г.

Принята в печать 18.10.2004 г.

Развита теория самосогласованного поля, позволяющая исследовать характеристики плоской полимерной щетки в многокомпонентном растворителе с взаимодействующими компонентами. Показано, что основой термодинамической теории щетки является термодинамика раствора полимера в многокомпонентном растворителе. Раствор отделен виртуальной полупроницаемой мембраной от внешнего растворителя и находится с ним в равновесии по составу растворителя. Построены и проанализированы фазовые диаграммы рассматриваемой базовой системы для случая двухкомпонентного растворителя с ограниченно совместимыми компонентами. Полученные фазовые диаграммы использованы для схематического анализа структуры полимерной щетки в таком двухкомпонентном растворителе.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки, оказавшиеся очень важным объектом физики полимеров как в теоретическом, так и в практическом аспекте, продолжают привлекать внимание исследователей [1–3].

Возможны несколько уровней теоретического изучения структуры полимерных щеток. Один из простейших – построение упрощенной модели (бокс-модель) с фиксацией внешних концов цепей [4–6]. На другом полюсе – прямое использование методов компьютерного моделирования, позволяющих рассматривать, в частности, щетки из цепей конечной длины, не накладывая ограничений на распределение концов цепей в щетке, учитывать всевозможные взаимодействия между цепями и т.п. Промежуточное положение занимает теория самосогласованного поля (SCF-теория) для полимерных щеток, развивающаяся в двух реализациях. Численные методы SCF-теории, как и прямое компьютерное моделирование, позволя-

ют исследовать щетки конечной длины с разнообразием взаимодействий [1]. Более ограниченной по возможностям является аналитическая SCF-теория. Она формулируется лишь в пределе бесконечно длинных цепей в щетке, но зато дает аналитические зависимости, позволяющие систематизировать и интерпретировать результаты численных расчетов.

Аналитическая SCF-теория для полимерной щетки была построена исходно для щетки в однокомпонентном растворителе [7–11]. Она привела к известному выводу о параболическом профиле плоской щетки в хорошем растворителе [8–11].

В дальнейшем оказалось возможным обобщить SCF-теорию на более сложные случаи, когда в соответствующем растворе полимеров ($N \rightarrow \infty$) наблюдается фазовое расслоение [12–16]. Алгоритм построения аналитической SCF-теории щетки основан в этом случае на использовании фазовой диаграммы такого раствора, который мы будем называть базовой системой. Внешним параметром, управляющим термодинамикой базовой системы во всем интервале концентраций полимера, является температура или завися-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33127), NWO (грант 047.011.2000) и NWO-РФФИ (грант 04-01-89001; NWO 047.016.004).

E-mail: birshtein@imc.macro.ru (Бирштейн Татьяна Максимовна).

щие от нее относительные энергии взаимодействия, в частности, параметр Флори χ .

С первых шагов развития физики растворов полимеров широко используют смешанные растворители [17]. Существует ряд исследований, посвященных разработке теории полимерных щеток в многокомпонентном растворителе, которые базировались либо на использовании упрощенной box-модели полимерной щетки, либо на применении численных методов SCF-теории. Была продемонстрирована возможность целого ряда сильных и в ряде случаев нетривиальных эффектов, таких как избирательная сольватация, аномальный коллапс щетки при заполнении лучшим растворителем, реализация коллапса по механизму фазового перехода, микрофазовая сегрегация и т.д. [18–24].

Как уже отмечалось, построение аналитической SCF-теории может дать основу для систематизации результатов, полученных численными методами. Решению такой задачи, а именно разработке основ аналитической SCF-теории полимерной щетки, помещенной в смешанный растворитель, посвящен первый раздел работы. Исходными данными, входящими в теорию щетки, являются термодинамические характеристики раствора полимера. Базовой системой оказывается в этом случае раствор полимера ($N \rightarrow \infty$) в смешанном растворителе, находящийся в равновесии со свободным смешанным растворителем. Рассматривается изменение свойств базовой системы при вариации состава свободного растворителя.

Такой вывод теории щеток приводит к необходимости анализа фазовых диаграмм базовой системы. Во втором разделе настоящей работы будут построены и проанализированы фазовые диаграммы базовой системы для характерного случая бикомпонентного растворителя с ограниченно совместимыми (и даже практически несовместимыми) компонентами (смесь вода–масло). Отметим, что, в принципе, проблема фазовых разделений в растворах полимеров в смешанных растворителях рассматривалась в целом ряде работ (см., например, работу [25]), были построены фазовые диаграммы. Однако нам представляется целесообразным изложить общую схему построения диаграмм, проследить изменение их структу-

ры при вариации одного из параметров взаимодействия.

Мы рассмотрим фазовые диаграммы как в условиях смеси растворитель–осадитель, так и в условиях, когда полимер амфифилен и растворяется в каждом из ограниченно совместимых компонентов. На первый взгляд, последний случай кажется несколько искусственным. Однако именно такая система имеет место для хорошо известного полимера – ПЭО [26–28]. Вода и практически несовместимые с ней органические растворители являются хорошими растворителями для ПЭО, хотя и несколько отличаются по своему качеству [26, 29, 30], убывающему в последовательности хлороформ CHCl_3 –дихлорметан CH_2Cl_2 –вода H_2O –хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. При фазовом расслоении в растворе клубкообразные молекулы ПЭО как целое переходят в фазу, содержащую преимущественно лучший растворитель.

В последние годы мицеллы дублок-сополимеров и коллоидные частицы с короной из ПЭО привлекают особое внимание исследователей. Биосовместимость ПЭО дает возможность использовать подобные образования, например, в качестве переносчиков лекарств. Короны мицелл дублок-сополимеров, как и привитые на частицах монослои, представляют собой полимерные щетки, структура которых зависит, в частности, от состава смешанного растворителя. Из результатов этой работы, а также из цитированных ранее теоретических исследований следует, что вся картина изменения структуры щетки разыгрывается при условии однофазности свободного растворителя при содержании мицеллярного компонента ниже значения на бинодали. При этом вся перестройка структуры щетки осуществляется в условиях, когда мицеллярным компонентом является растворитель с большим сродством к полимеру.

В последнем разделе этой работы мы дадим качественный анализ изменения структуры щетки при изменении состава бинарного растворителя с ограниченной совместимостью компонентов. Анализ базируется на результатах теории щеток и полученных фазовых диаграммах базовой системы. В приложениях рассмотрены некоторые математические аспекты теории.

SCF-ТЕОРИЯ ПЛОСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Полимерная щетка в однокомпонентном растворителе

Начнем с краткого воспроизведения основ SCF-теории полимерной щетки в однокомпонентном растворителе [9, 10]. Рассмотрим плоскую полимерную щетку, образованную цепями длины N с плотностью прививки σ . Введем безразмерную координату $z = Z/Na$, отсчитываемую вдоль перпендикуляра к плоскости прививки, и безразмерную высоту $h = H/Na$. Будем в дальнейшем считать, что размер звена $a = 1$. Напомним, что SCF-теория справедлива в асимптотическом пределе $N \rightarrow \infty$ и не учитывает граничных эффектов в масштабах меньше N .

Распределение плотности звеньев в щетке $\Phi_p(z)$, предельная высота щетки h и распределение свободных концов $g(z)$ могут быть найдены минимизацией функционала свободной энергии. Для записи этого функционала используется схема, ведущая свое начало от работы Flory [17]. Функционал записывается в виде суммы двух слагаемых, первое из которых представляет собой свободную энергию смешения полимер–растворитель в несжимаемой системе с некоторым распределением плотности $\Phi_p(z)$, а второе – энергию деформации цепей в системе:

$$F(\Phi_p(z)) = F_{mix}(\Phi_p(z)) + F_{el}(\Phi_p(z)) \quad (1)$$

Первое слагаемое может быть представлено через плотность свободной энергии f в рассматриваемой системе

$$F_{mix} = \sigma^{-1} \int_0^h f(\Phi_p(z)) dz, \quad (2)$$

а второе может трактоваться как вклад самосогласованного поля $V(z)$, действующего на цепи:

$$F_{el} = \sigma^{-1} \int_0^h V(z) \Phi_p(z) dz \quad (3)$$

Обе величины приведены в расчете на цепь.

Существенно, что $f(\Phi_p)$ определяется лишь характером взаимодействий в системе, а $V(z)$ – лишь упругими (конформационными) характеристика-

ми цепей. Согласно теории полимерных щеток [7–11], для гауссовой области растяжения цепей имеем

$$V(z) = \frac{3\pi^2}{8} z^2 \quad (4)$$

Учет конечной растяжимости цепей требует использования формулы Ланжевена для свободносочлененных цепей в ориентационно-континуальной модели [31] или аналогичного выражения в других моделях [14, 32]. В частности, для свободносочлененных цепей на объемно центрированной кубической решетке известно простое выражение [32, 33], справедливое при всех z :

$$V(z) = -3 \ln \cos \frac{\pi z}{2} \quad (5)$$

Минимизация функционала (1) по $\Phi_p(z)$ приводит к уравнению

$$\mu_{ex}(\Phi_p) = \Lambda - V(z), \quad (6)$$

где параметр Λ представляет собой неопределенный множитель Лагранжа, включенный в вариацию функционала для учета условия нормировки

$$\int_0^h \Phi_p(z) dz = \sigma, \quad (7)$$

а

$$\mu_{ex}(\Phi_p) \equiv \frac{df}{d\Phi_p} = \mu_p - \mu_s \quad (8)$$

представляет собой разность парциальных мольных характеристик смешения (химических потенциалов) полимера μ_p и растворителя μ_s в растворе концентрации Φ_p (базовая система), т.е. обменный химический потенциал полимер–растворитель в базовой системе.

Правая часть соотношения (8) следует из определения плотности свободной энергии

$$f(\Phi_p) = \mu_p \Phi_p + \mu_s (1 - \Phi_p) \quad (9)$$

(записанного с учетом условия несжимаемости), см. Приложение А.

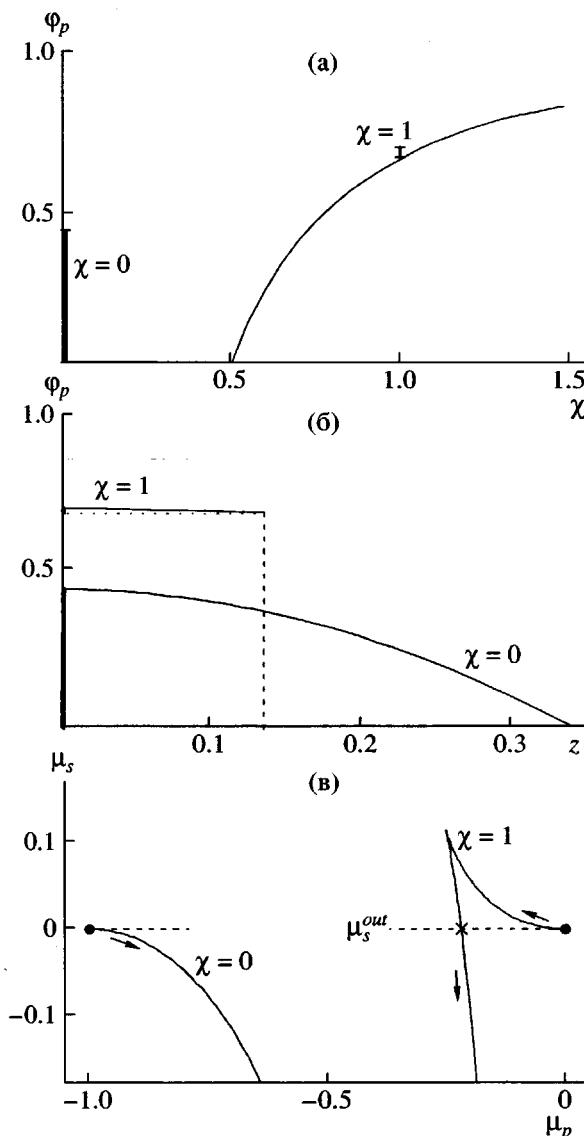


Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора полимера (а), профили плотности щетки (б) и зависимости $\mu_s(\mu_p)$ (в), согласно модели Флори-Хаггинса для случаев хорошего ($\chi = 0$) и плохого растворителя ($\chi = 1$). Профили плотности щетки и диапазоны их изменений, показанные вертикальными линиями на рисунках а и б, вычислены при $\sigma = 0.1$.

Удобно исключить параметр Λ из уравнения (6), представив его в виде [14]

$$\mu_{ex}(\phi_p) - \mu_{ex}(\phi_p^{\min}) = V(h) - V(z), \quad (10)$$

где $\mu_{ex}(\phi_p^{\min})$ – обменный химический потенциал на внешней границе щетки, $\phi_p^{\min} = \phi_p(h)$.

Выражение (10) является основным уравнением SCF-теории для полимерной щетки. Из него

видно, что величина $\mu_{ex}(\phi_p(z))$ растет с увеличением z и, следовательно, $\phi_p(z)$ убывает от плоскости прививки (где она зависит от плотности прививки) к периферии щетки. Если в базовой системе при рассматриваемых условиях могут быть реализованы все значения $\phi_p(z)$, то $\phi_p(z)$ – непрерывная функция, и граничное (минимальное) значение плотности щетки $\phi_p(h)$ обращается в нуль. Именно такая ситуация реализуется для щетки в хорошем растворителе. Согласно теории Флори-Хаггинса, при $N \rightarrow \infty$ для базовой системы имеем [17]

$$f(\phi_p) = (1 - \phi_p) \ln(1 - \phi_p) + \chi \phi_p (1 - \phi_p) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mu_{ex}(\phi_p) &= \chi - 1 - 2\chi\phi_p - \ln(1 - \phi_p) \approx \\ &\approx \chi - 1 + \phi_p(1 - 2\chi) \end{aligned} \quad (12)$$

(χ – параметр Флори). Это по уравнениям (4) и (10) дает хорошо известный параболический профиль плотности

$$\phi_p(z) = \frac{3\pi^2}{8(1-2\chi)} (h^2 - z^2), \quad (13)$$

где h определяется формулой

$$h = \left(\frac{4\sigma}{\pi^2} (1 - 2\chi) \right)^{1/3} \quad (14)$$

В условиях, когда в базовой системе имеет место фазовое разделение, профиль плотности теряет непрерывность. В частности, в модели Флори-Хаггинса (11) при $\chi > 1/2$ (плохой растворитель, осадитель) имеем $\phi_p(h) = \phi_p^{bin}$, где ϕ_p^{bin} – значение на бинодали базовой системы.

Оба случая иллюстрируются рис. 1. На рис. 1а приведена фазовая диаграмма базовой системы (раствора полимера в теории Флори-Хаггинса), а также показан интервал изменения плотности полимера в щетке $[\phi_p^{\min}, \phi_p^{\max}] = [\phi_p(h), \phi_p(0)]$ (вертикальные линии) при $\chi = 0$ и $\chi = 1$ для плотности прививки $\sigma = 0.1$.

Полные профили плотности щеток представлены на рис. 1б. Видно, что в коллапсированной щетке плотность оказывается практически постоянной, не зависящей от расстояния от плоскости прививки (здесь и далее мы рассматриваем ситуацию, когда в латеральном направлении щетка

однородна). Кривая при $\chi = 1$ напоминает ситуацию в box-модели. Это наиболее справедливо для редко привитых щеток, поскольку малые значения σ ограничивают величину $\Phi_p^{\max} = \Phi_p(0)$, так что она практически совпадает со значением на бинодали $\Phi_p^{\min} = \Phi_p(h) = \Phi_p^{bin}$.

Фазовая диаграмма раствора полимера, представленная на рис. 1а, хорошо известна [17]. Тем не менее, мы считаем целесообразным представить пример построения (рис. 1в), которое будем использовать в дальнейшем для расчета фазовых диаграмм более сложных систем. На рис. 1в приведены кривые, связывающие две парциальные молярные характеристики смешения – химические потенциалы полимера μ_p и растворителя μ_s . С плотностью свободной энергии эти химические потенциалы связаны соотношениями (см. Приложение А)

$$\begin{aligned}\mu_s &= -\Phi_p \frac{df}{d\Phi_p} + f = \ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p + \chi \Phi_p^2 \\ \mu_p &= (1 - \Phi_p) \frac{df}{d\Phi_p} + f = \Phi_p - 1 + \chi(1 - \Phi_p)^2\end{aligned}\quad (15)$$

Кривые на рис. 1в построены параметрически по формулам (15) с параметром кривой Φ_p при $\chi = 0$ и $\chi = 1$. Начало каждой кривой соответствует значению $\Phi_p = 0$ и отмечено темной точкой. Направление возрастания параметра Φ_p указано стрелками. Горизонтальной штриховой линией, проходящей через начало каждой кривой, показан химический потенциал чистого растворителя.

Видно, что ход кривых свидетельствует об отсутствии ($\chi = 0$) или наличии ($\chi = 1$) существующих фаз. Для хорошего растворителя зависимость монотонна, в системе нет состояний с совпадающими химическими потенциалами растворителя. В случае $\chi = 1$ у кривой есть две общие точки с горизонтальной линией: кроме тривиального решения при $\Phi_p = 0$ (начало кривой) появляется еще и нетривиальное решение (крестик на рис. 1в), соответствующее ненулевой концентрации полимера. Точка пересечения (в условиях рис. 1в) отвечает значение параметра кривой $\Phi_p^{bin}(\chi = 1) \approx 0.684$. Раствор такой концентрации находится в равновесии с чистым растворителем (точка на бинодали рис. 1а при $\chi = 1$). Указанное значение Φ_p определяет величину $\Phi_p^{\min} = \Phi_p(h)$ на границе щетки.

Полимерная щетка в многокомпонентном растворителе

Перейдем теперь к многокомпонентной системе полимер + K -компонентный растворитель, сохраняя условие несжимаемости

$$\Phi_p + \Phi_{s1} + \Phi_{s2} + \dots + \Phi_{sK} = 1 \quad (16)$$

В такой системе не только Φ_p , но и значения $\Phi_{s1}, \Phi_{s2} \dots$ влияют на ее характеристики. Однако это не относится к потенциальну самосогласованного поля $V(z)$, который определяется лишь упругими свойствами полимерных цепей.

Свободная энергия по-прежнему представляется в виде суммы (1), где второе слагаемое дано выражением (3), а вместо первого слагаемого (2) имеем

$$F_{mix} = \sigma^{-1} \int_0^h \left[f(\Phi_p(z), \Phi_{s1}(z), \Phi_{s2}(z), \dots) - \sum_i \mu_{si}^{out} \Phi_{si}(z) \right] dz, \quad (17)$$

где второй (вычитаемый) интеграл учитывает, что каждая молекула многокомпонентного растворителя, приобретая некоторую свободную энергию смешения в растворе полимера, теряет ту свободную энергию смешения μ_{si}^{out} , которая у нее была в чистом (без полимера) смешанном растворителе. В случае однокомпонентного ($K = 1$) растворителя $\mu_s^{out} = 0$, и поэтому выражение (2) в отличие от уравнения (17) не содержит явным образом второго слагаемого в правой части.

Процедура минимизации по плотности Φ_p функционала (1), (17) и (3) снова приводит к уравнению (6) или (10). Обменный химический потенциал определяется тем же выражением (8):

$$\begin{aligned}\mu_{ex}(\Phi_p) &= \frac{df}{d\Phi_p} = \\ &= \frac{\partial f}{\partial \Phi_p} + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial f}{\partial \Phi_{si}} - \mu_{si}^{out} \right) \frac{d\Phi_{si}}{d\Phi_p}\end{aligned}\quad (18)$$

При записи этой формулы учитывается, что концентрации компонентов растворителя являются функциями Φ_p . Разумеется, значения Φ_{si} за-

висят также от каких-то дополнительных условий, предполагаемых постоянными.

Как и ранее, все химические потенциалы μ_p и μ_{si} представляют собой парциальные мольные характеристики смешения для базовой системы – раствора полимера, но теперь в многокомпонентном растворителе. В Приложении А на основе соотношения

$$f(\Phi_p, \Phi_{s1}, \dots, \Phi_{sK}) = \mu_p \Phi_p + \sum_{i=1}^K \mu_{si} \Phi_{si} \quad (19)$$

получается выражение, связывающее $\partial f / \partial \Phi_{si}$ с химическими потенциалами

$$\frac{\partial f}{\partial \Phi_i} = \mu_i - Q, \quad i = p, 1 \dots K, \quad (20)$$

где функция Q не зависит от номера i . Как следует из Приложения А, подстановка соотношения (20) в уравнение (18) и учет условия несжимаемости (17) приводят к выражению

$$\mu_{ex}(\Phi_p) = \mu_p + \sum_{i=1}^K (\mu_{si} - \mu_{si}^{out}) \frac{d\Phi_{si}}{d\Phi_p} \quad (21)$$

Удобно ввести относительные концентрации компонентов растворителя в растворе полимера

$$\Psi_{si} = \frac{\Phi_{si}}{\Phi_{s1} + \dots + \Phi_{sK}} = \frac{\Phi_{si}}{1 - \Phi_p}, \quad (22)$$

для которых справедлива нормировка

$$\sum_{i=1}^K \Psi_{si} = 1 \quad (23)$$

Тогда соотношение (21) для обменного химического потенциала приобретает вид

$$\mu_{ex}(\Phi_p) = \mu_p - \sum_{i=1}^K (\mu_{si} - \mu_{si}^{out})(\Psi_{si} - (1 - \Phi_p)\Psi'_{si}) \quad (24)$$

Как видно из уравнения (24), μ_{ex} является функцией термодинамических характеристик (например, параметров Флори χ_{ij}), а также состава не только щетки, но и внешнего растворителя. Состав внешнего растворителя (внешние усло-

вия) определяет значения μ_{si}^{out} , входящие в уравнение (24).

Основное уравнение (10) SCF-теории для щетки не позволяет определить весь набор этих функций без введения дополнительных условий. Такими условиями являются условия частичного равновесия щетки с внешней средой. Действительно, из-за ограниченной высоты щетка всегда сосуществует с внешним растворителем, т.е. в системе в целом имеются две фазы, разделенные виртуальной мембраной, которая пропускает только растворитель. Равновесие между фазами есть мембранные равновесие.

Соответственно, рассматривая базовую систему, нужно учесть такое равновесие, которое задается совокупностью $(K - 1)$ условий

$$\mu_{si} - \mu_{s1} = \mu_{si}^{out} - \mu_{s1}^{out}, \quad i = 2, \dots, K \quad (25)$$

(компонент с индексом 1 выбирается произвольно).

Равенства (25) означают свободный обмен компонентами растворителя между щеткой и внешней средой. В результате состав растворителя в щетке в слое с концентрацией Φ_p находится в равновесии с составом растворителя во внешней среде. С учетом уравнений (23) и (25) остается лишь одна независимая переменная – концентрация полимера в щетке Φ_p .

Нормировка (23) и условия (25) позволяют преобразовать выражение (24) к виду

$$\mu_{ex}(\Phi_p) = \mu_p - [\mu_{s1} - \mu_{s1}^{out}] - \sum_{i=2}^K [(\mu_{si} - \mu_{si}^{out}) - (\mu_{s1} - \mu_{s1}^{out})][\Psi_{si} - (1 - \Phi_p)\Psi'_{si}],$$

откуда

$$\mu_{ex}(\Phi_p) = \mu_p(\Phi_p) - (\mu_{s1}(\Phi_p) - \mu_{s1}^{out}) \quad (26)$$

(индекс 1 можно приписать любому компоненту растворителя).

Таким образом, полная совокупность уравнений SCF-теории для полимерной щетки, как и в случае однокомпонентного растворителя, представляется соотношением (10), в котором $\mu_{ex}(\Phi_p)$ задано формулой (26) и условиями (23), (25). Выражения (23) и (25) позволяют получить при за-

данной термодинамике и составе внешнего растворителя состав $\{\psi_{si}\}$ растворителя в базовой системе как функцию одной переменной ϕ_p , а уравнение (10), как и в случае однокомпонентного растворителя, дает возможность построить полный профиль плотности $\phi_p(z)$ полимерной щетки. Для щетки в многокомпонентном растворителе это решение вместе с уравнениями (22), (23) и (25) дает также профили $\phi_{si}(z) = \psi_{si}(z)(1 - \phi_p(z))$ распределения всех компонентов растворителя в щетке.

Проанализируем теперь возможную зависимость профиля плотности щетки $\phi_p(z)$ от состава внешнего растворителя. Как и в случае однокомпонентного растворителя (где управляющим параметром было качество растворителя χ), общая картина зависит от наличия или отсутствия фазового разделения в базовой системе. Если в рассматриваемых условиях базовая система однородна, то решением уравнения (10) является непрерывная функция $\phi_p(z)$, плавно спадающая от максимального значения $\phi_p^{\max} = \phi_p(0)$ вблизи плоскости прививки до $\phi_p(h) = 0$ на границе щетки. Содержание всех компонентов растворителя также плавно меняется с ростом z до $\psi_{si}(h) = \phi_{si}^{out}$, совпадающих с соответствующими значениями в смешанном растворителе. Внутри щетки эти условия не выполняются, поскольку концентрация компонентов растворителя с большим сродством к полимеру выше, чем во внешнем растворе, т. е. имеет место избирательная сольватация (см. следующий раздел). Эффект избирательной сольватации приводит к отклонению профиля плотности $\phi_p(z)$ от строгой параболической формы.

Более сложная картина наблюдается, если в рассматриваемых условиях в базовой системе возникает разделение фаз. В принципе возможны два варианта такого разделения.

В первом варианте содержащая полимер фаза в базовой системе существует с чистым растворителем. Пример такой системы в случае однокомпонентного растворителя был рассмотрен ранее (рис. 1, кривые $\chi = 1$). Для многокомпонентного растворителя спад плотности полимера в щетке аналогичным образом ограничен снизу некоторым значением, отвечающим точке на бинодали (ср. рис. 1а, 1б). Состав многокомпонентного растворителя в щетке также претерпевает скачок на границе щетки.

Во втором варианте в базовой системе существуют две содержащие полимер фазы разного состава. Такая ситуация может реализоваться как в многокомпонентном растворителе (см. ниже), так и в однокомпонентном растворителе при наличии специфических взаимодействий в системе (электростатические взаимодействия [15, 16, 34, 35], взаимодействия мезогенных групп [36–44], тенденция к образованию кластеров [12–14, 45]). В этом случае разрыв профиля плотности, а в многокомпонентном растворителе и состава растворителя, реализуется внутри щетки. Границные значения плотности в области скачка соответствуют точкам на верхней и нижней ветви бинодали.

Таким образом, SCF-теория полимерной щетки основана на построении фазовой диаграммы базовой системы. В следующем разделе мы подробно остановимся на построении фазовых диаграмм раствора полимера в бинарном ($K = 2$) растворителе. Мы покажем, что случай ограниченно совместимых компонентов растворителя может приводить к обоим вариантам фазового разделения (и даже их комбинации).

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Общие соотношения

Рассмотрим раствор полимера с $N \rightarrow \infty$ в бинарном растворителе (индексы компонентов растворителя здесь A и B , вместо $s1$ и $s2$ в предыдущем разделе, рис. 2). Ограничиваюсь случаем парных взаимодействий, запишем выражения для плотности свободной энергии раствора

$$f = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi_A \Phi_A \Phi_p + \chi_B \Phi_B \Phi_p + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad (27)$$

и химических потенциалов компонентов растворителя

$$\mu_p = -\Phi_A - \Phi_B + \chi_A \Phi_A (1 - \Phi_p) + \chi_B \Phi_B (1 - \Phi_p) - \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B$$

$$\mu_A = \ln \phi_A + \Phi_p - \chi_B \Phi_B \Phi_p + \chi_A \Phi_p (1 - \Phi_A) + \chi_{AB} \Phi_B (1 - \Phi_A) \quad (28)$$

$$\begin{aligned}\mu_B = & \ln \varphi_B + \Phi_p - \chi_A \varphi_A \varphi_p + \\ & + \chi_B \varphi_p (1 - \varphi_B) + \chi_{AB} \varphi_A (1 - \varphi_B)\end{aligned}$$

Концентрации φ_A и φ_B могут быть выражены с помощью формул (22), (23) через две независимые переменные, в качестве которых мы выбрали плотность полимера φ_p и относительную концентрацию одного из компонентов растворителя, например ψ_B :

$$\begin{aligned}\varphi_A = & (1 - \psi_B)(1 - \varphi_p) \\ \varphi_B = & \psi_B(1 - \varphi_p)\end{aligned}\quad (29)$$

Пусть раствор полимера находится в равновесии по составу растворителя с внешней средой —

$$\varphi_p = \frac{\ln \frac{1 - \Phi_B}{\Phi_B} + \chi_{AB}(2\Phi_B - 1) - \ln \frac{1 - \Psi_B}{\Psi_B} - \chi_{AB}(2\Psi_B - 1)}{\chi_A - \chi_B - \chi_{AB}(2\Psi_B - 1)}, \quad (32)$$

связывающей две оставшиеся переменные ψ_B и φ_p . В предыдущем разделе мы рассматривали все характеристики раствора как функции от φ_p . Выражение (32) допускает такую трактовку, но в данном случае его удобнее рассматривать как зависимость плотности полимера от ψ_B , поскольку эта зависимость задана явно.

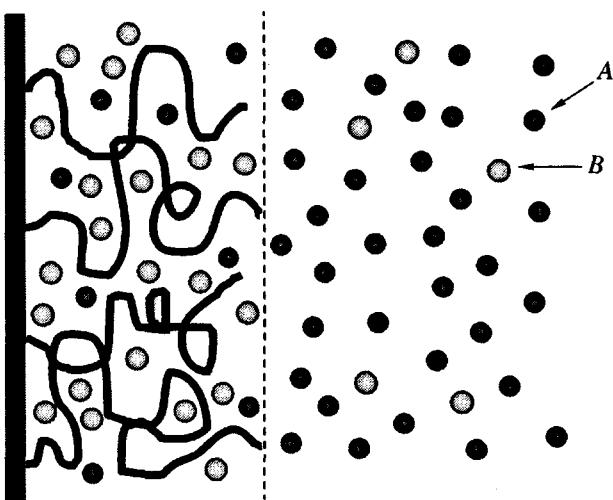


Рис. 2. Эскиз исследуемой системы полимерная щетка в бинарном растворителе. Молекулы растворителя показаны светлыми и темными кружками, а граница щетки — пунктирной линией.

чистым смешанным растворителем с концентрациями Φ_B и $\Phi_A = 1 - \Phi_B$. Соответствующие химические потенциалы компонентов во внешней среде получаем из уравнений (28) при $\varphi_p = 0$:

$$\begin{aligned}\mu_A^{out} = & \ln(1 - \Phi_B) + \chi_{AB} \Phi_B^2 \\ \mu_B^{out} = & \ln \Phi_B + \chi_{AB} (1 - \Phi_B)^2\end{aligned}\quad (30)$$

Условия равновесия (25) представляются в виде единственного соотношения

$$\mu_A - \mu_B = \mu_A^{out} - \mu_B^{out}, \quad (31)$$

что приводит к аналитической зависимости

Итак, действуя в рамках теории предыдущего раздела, мы получили формулы (28)–(32), определяющие явные параметрические зависимости химических потенциалов и плотностей всех компонентов системы как функции одной независимой переменной ψ_B (при фиксации констант взаимодействия χ и состава растворителя Φ_B). Все соотношения выведены для случая парных взаимодействий (27), но излагаемая теория легко адаптируется к более сложным моделям взаимодействий.

Ограниченно совместимые компоненты бинарного растворителя

Рассмотрим случай ограниченно совместимых компонентов растворителя, т.е. положим $\chi_{AB} > 2$. В дальнейшем будем считать, что компонент B — лучший растворитель для полимера, чем компонент A , т.е. $\chi_B < \chi_A$. Это позволяет ограничиться такой областью составов внешнего растворителя, где минорным компонентом является компонент B , т.е. $\Phi_B < \Phi_A = 1 - \Phi_B$.

Равновесное однофазное состояние внешнего растворителя реализуется при $\Phi_B \leq \Phi_B^{bin}$, где значение на бинодали определяется условием

$$\mu_B^{out} - \mu_A^{out} \Big|_{\Phi_B^{bin}} = 0, \quad (33)$$

откуда с помощью формул (30) получаем

$$\ln \frac{\Phi_B^{bin}}{1 - \Phi_B^{bin}} + \chi_{AB}(1 - 2\Phi_B^{bin}) = 0 \quad (34)$$

Другая характеристика – предельная концентрация, отвечающая устойчивости однофазного состояния относительно спинодального распада. Она задана условием

$$\frac{d}{d\Phi_B}(\mu_B^{out} - \mu_A^{out}) \Big|_{\Phi_B^{spin}} = 0, \quad (35)$$

которое сводится к квадратному уравнению

$$1 - 2\chi_{AB}\Phi_B^{spin}(1 - \Phi_B^{spin}) = 0 \quad (36)$$

Все количественные результаты, представленные на рисунках этой работы, получены при выборе значения $\chi_{AB} = 3.5$. Тогда $\Phi_B^{bin} \approx 0.03787$ и $\Phi_B^{spin} \approx 0.173$.

Перейдем к анализу полимерного раствора. Его равновесие с внешней средой определяется уравнениями (31) и (32). Видно, что выражение (32) имеет особую точку

$$\psi_B^* = \frac{1}{2} + \frac{\chi_A - \chi_B}{2\chi_{AB}}, \quad (37)$$

при которой знаменатель формулы (32) обращается в нуль. Так как плотность полимера входит в формулы (28) и (29), эта же особенность имеется у всех плотностей и химических потенциалов компонентов системы. Особая точка лежит в физически допустимом интервале концентраций $0 < \psi_B^* < 1$ при $|\chi_A - \chi_B| < \chi_{AB}$. В данном случае график любой функции (28), (29), (32) разбивается на две ветви: “левую” L и “правую” R , которые строятся при $\psi_B < \psi_B^*$ и $\psi_B > \psi_B^*$ соответственно. Характерный пример приведен на рис. 3. Зависимости (32) (назовем их изолиниями состава внешнего растворителя) построены при двух фиксированных значениях концентрации Φ_B во внешнем растворителе, $\Phi_B < \Phi_B^*$ (рис. 3а) и $\Phi_B > \Phi_B^*$ (рис. 3б). Значение Φ_B^* отвечает обращению в нуль числиителя формулы (32) при $\psi_B = \psi_B^*$. Раскрывая неопределенность в формуле (32) путем дифференци-

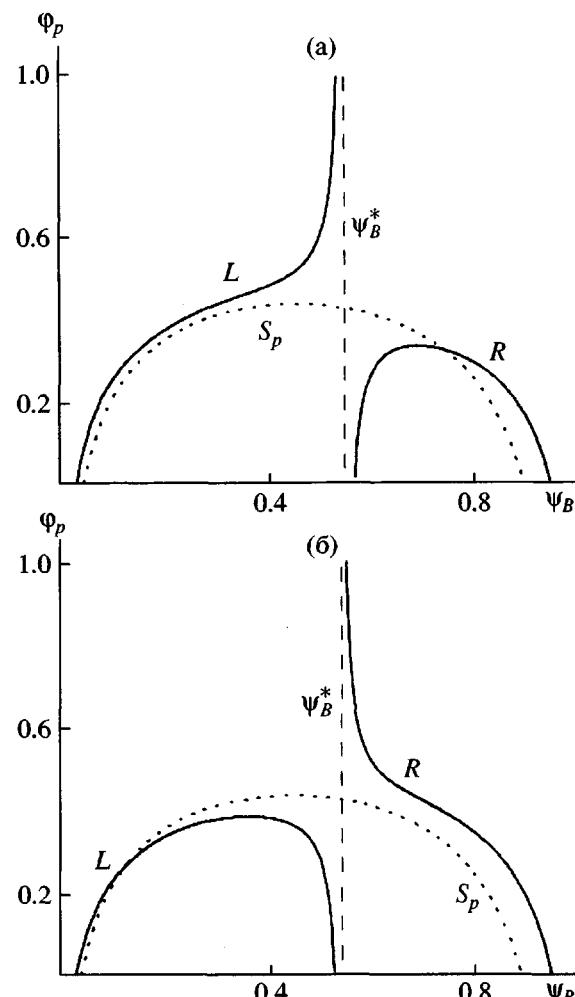


Рис. 3. Поведение L - и R -ветвей зависимостей $\Phi_p(\psi_B)$ (32) для случаев $\Phi_B = 0.03 < \Phi_B^*$ (а) и $\Phi_B = 0.034 > \Phi_B^*$ (б). Пунктиром показана спинодаль $S_p = 0$ (41). $\chi_A = 0.3$, $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$; при этих условиях $\psi_B^* \approx 0.543$, $\phi_p^* \approx 0.425$ и $\Phi_B^* \approx 0.0322$.

рования числиителя и знаменателя по ψ_B , находим также

$$\begin{aligned} \Phi_p^* &= 1 - \frac{2\chi_{AB}}{\chi_{AB}^2 - (\chi_A - \chi_B)^2} = \\ &= 1 - \frac{1}{2\chi_{AB}\psi_B^*(1 - \psi_B^*)} \end{aligned} \quad (38)$$

Как и ψ_B^* , величины Φ_p^* и ϕ_p^* – функции констант взаимодействия χ . Как уже отмечалось, все зависимости в этой работе построены при $\chi_{AB} = 3.5$. Кроме того, принято $\chi_B = 0$, т.е. минорный компонент B является атермическим растворителем для полимера. В качестве варьируемых параметров

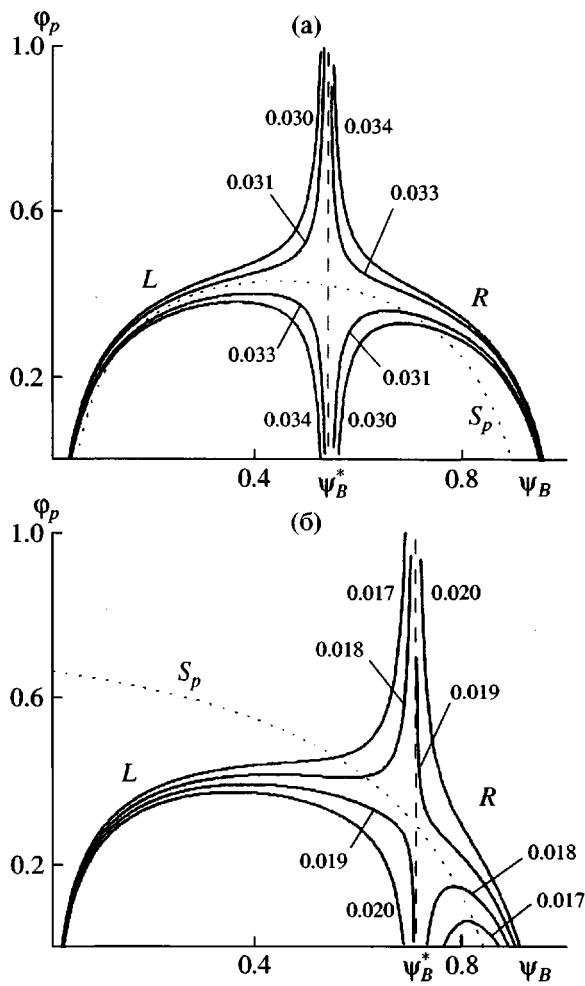


Рис. 4. Графики $\phi_p(\psi_B)$ (уравнение (32)) для хорошего $\chi_A = 0.3$ (а) и плохого $\chi_A = 1.5$ (б) основного растворителя при $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$ (состав Φ_B внешнего растворителя на графике показан числами у кривых). Пунктиром дана спинодаль $S_p = 0$ (41); символы L и R указывают две ветви, построенные при $\psi_B < \psi_B^*$ и $\psi_B > \psi_B^*$. Параметры особой точки функции (32): $\psi_B^* \approx 0.543$, $\phi_p^* \approx 0.425$, $\Phi_B^* \approx 0.0322$ (а) и $\psi_B^* \approx 0.714$, $\phi_p^* \approx 0.3$, $\Phi_B^* \approx 0.0189$ (б).

оставлены константа взаимодействия χ_A (качество основного компонента растворителя) и состав растворителя Φ_B .

На рис. 4 представлено два семейства изолиний – зависимости $\phi_p(\psi_B)$ при фиксированных значениях Φ_B , построенные при двух значениях χ_A : $\chi_A = 0.3$ – амфи菲尔ный полимер (рис. 4а) и $\chi_A = 1.5$ – смесь осадитель–растворитель (рис. 4б). В первом случае имеем $\psi_B^* = 0.543$ и $\Phi_B^* = 0.0322$,

а во втором – $\psi_B^* = 0.714$ и $\Phi_B^* = 0.0189$. Как видно из рис. 3 и 4, при низком содержании миорного компонента B в однофазном внешнем растворителе ($\Phi_B \leq \Phi_B^{bin}$) состав растворителя в полимерной системе может пробегать практически весь диапазон значений $0 < \psi_B < 1$, т.е. имеется обогащение полимерной системы лучшим компонентом растворителя.

Рисунки 3 и 4 показывают также, что кривые $\phi_p(\psi_B)$, построенные по формуле (32) при фиксированных параметрах, неоднозначны. Части L и R ветвей этих кривых принадлежат обратной петле Ван-дер-Ваальса и абсолютно неустойчивы. Эти участки лежат под спинодалью полимерной системы, которая отрезает запрещенную область состояний. Спинодали построены по формуле

$$\frac{d\mu_{ex}}{d\phi_p} = \frac{d(\mu_p - \mu_A)}{d\phi_p} = 0 \quad (39)$$

с учетом условий равновесия (32) с внешней средой. Химический потенциал μ_{ex} (уравнение (26)) рассматривается как сложная функция, и производная ψ_B по ϕ_p вычисляется из формулы (32):

$$\frac{d\psi_B}{d\phi_p} = \psi_B(1 - \psi_B) \frac{\chi_A - \chi_B + \chi_{AB}(1 - 2\psi_B)}{1 - 2\chi_{AB}\psi_B(1 - \psi_B)(1 - \phi_p)} \quad (40)$$

В результате уравнение (39) для спинодали представляется в виде $S_p = 0$, где

$$S_p \equiv 1 - 2(1 - \phi_p)[\chi_A(1 - \psi_B) + \chi_B\psi_B] - D(1 - \phi_p)^2(1 - \psi_B)\psi_B \quad (41)$$

и

$$D = (\chi_A + \chi_B - \chi_{AB})^2 - 4\chi_A\chi_B \quad (42)$$

Спинодали (41) показаны на рис. 3 и 4 пунктирными линиями. На рис. 5 представлено семейство спинодалей при различных значениях χ_A .

Отметим, что помимо спинодали (41), являющейся границей устойчивости полимера в смешанном растворителе, можно ввести другую спинодаль S_{AB} , определяющую границу устойчивых состояний растворителя в полимерном растворе.

Уравнение этой спинодали (ср. с уравнением (35)) есть

$$\frac{d(\mu_B - \mu_A)}{d\psi_B} \Big|_{\psi_B^{spin}} = 0, \quad (43)$$

что дает выражение

$$S_{AB} = 1 - 2\chi_{AB}\psi_B(1 - \psi_B)(1 - \phi_p) = 0, \quad (44)$$

переходящее при $\phi_p = 0$ в уравнение (36). Спинодаль S_{AB} также приведена на рис. 5. Из формул (36) и (44) видно, что присутствие в системе полимера приводит к сужению запрещенной области вплоть до ее исчезновения при

$$\phi_p^0 = 1 - \frac{2}{\chi_{AB}} \quad (45)$$

(рис. 5). Как следует из рис. 5, спинодаль S_{AB} (44) полностью расположена внутри любой спинодали S_p (41), исключая единственную общую точку (ψ_B^*, ϕ_p^*) (уравнения (37) и (38)).

Таким образом, запрещенная область ограничена спинодалью $S_p = 0$ (41). Рисунки 3 и 4 показывают, что кривые $\phi_p(\psi_B)$ в разрешенной области также неоднозначны. Это свидетельствует о возможности существования фаз.

Фазовые диаграммы базовой системы

Перейдем к вычислению бинодалей базовой системы. Базовая система состоит из двух подсистем, разделенных виртуальной мембраной. Мембрана обеспечивает равновесие по составу растворителя в полимерной и внешней подсистемах, выражаемое уравнением (31). При заданном составе Φ_B внешнего растворителя может существовать равновесный набор состояний полимерной системы, описываемый совокупностью точек кривой $\phi_p(\psi_B)$. Существует и другая возможность: при заданном Φ_B в полимерной системе равновесию может отвечать лишь фаза (или фазы) определенного состава (т.е. отдельная точка или точки на изолинии $\phi_p(\psi_B)$).

Во-первых, возможно разделение в растворе на фазу, содержащую полимер, и чистый растворитель. В этом случае должны совпадать химиче-

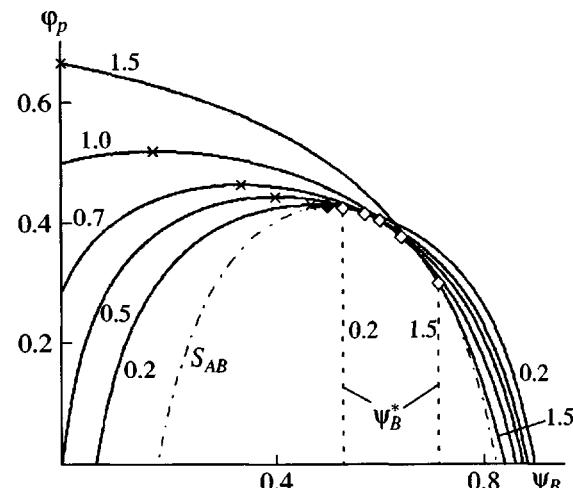


Рис. 5. Спинодали $S_p = 0$ (уравнение (41)), построенные при $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$ и различных энергиях χ_A (цифры у кривых). Спинодаль $S_{AB} = 0$ (44) показана штрихпунктирной линией. Максимумы S_p -спинодалей показаны крестиками, максимум S_{AB} -спинодали (45) – темной точкой. Точки касания S_p - и S_{AB} -спинодалей (ψ_B^* , ϕ_p^*) показаны белыми ромбами, а для двух крайних S_p -спинодалей также вертикальными штриховыми линиями.

ские потенциалы компонентов растворителя по обе стороны мембранны:

$$\mu_A(\psi_B, \Phi_B) = \mu_A^{out}(\Phi_B), \quad (46)$$

а с учетом условия (31) аналогичное равенство верно и для компонента B растворителя. Плотность полимера в содержащей полимер фазе определяется через найденный параметр ψ_B по формуле (32) и соответствует точке на изолинии.

Во-вторых, возможно разделение на две содержащие полимер фазы, различающиеся как концентрацией полимера, так и составом растворителя. Условие существования двух таких фаз может быть записано в виде

$$\begin{cases} \mu_p^I(\psi_B^I, \Phi_B) = \mu_p^{II}(\psi_B^{II}, \Phi_B) \\ \mu_A^I(\psi_B^I, \Phi_B) = \mu_A^{II}(\psi_B^{II}, \Phi_B), \end{cases} \quad (47)$$

где индексы I и II указывают на различные содержащие полимер фазы. Плотность полимера в этих фазах $\phi_p^I = \phi_p(\psi_B^I)$ и $\phi_p^{II} = \phi_p(\psi_B^{II})$ определяется по формуле (32) и лежит на изолиниях.

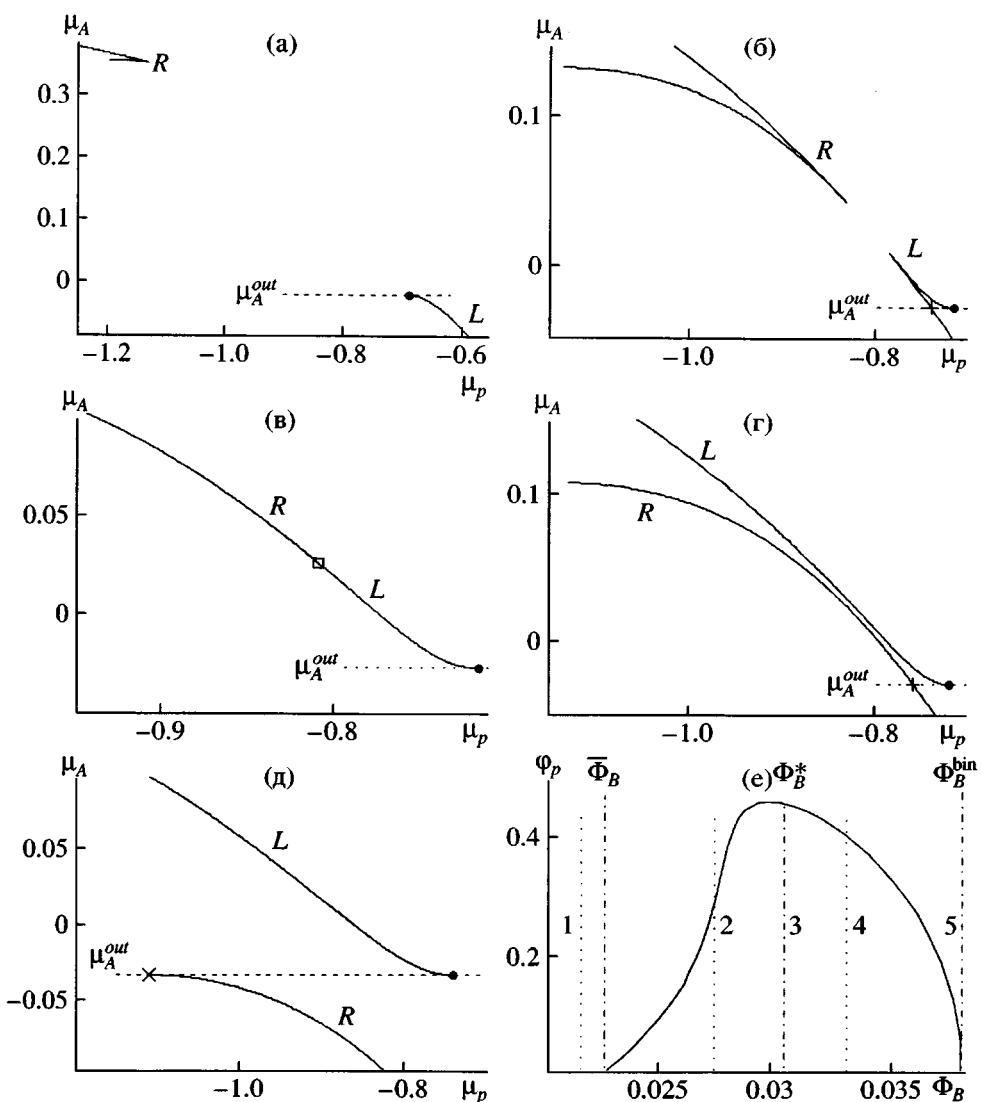


Рис. 6. Зависимости $\mu_A(\mu_p)$ для $\chi_A = 0.4$, $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$ и $\Phi_B = 0.023$ (а), 0.0305 (б), Φ_B^* (в), 0.0315 (г) и Φ_B^{bin} (д), а также бинодаль (е), где цифры 1–5 соответствуют рис. 6а–6д.

Как уже отмечалось ранее, для решения уравнений (46) и (47) удобно строить график взаимозависимости потенциалов μ_A и μ_p вдоль изолиний (при заданном значении Φ_B); используются уравнения (28), (29) при подстановке в них зависимости (32), которая является следствием условия (31).

Как и на рис. 1в, решение уравнения (46) представляется точкой пересечения графика $\mu_A(\mu_p)$ с прямой $\mu_A = \mu_A^{out}$ и соответствующими значениями тройки параметров (Φ_B, ψ_B, ϕ_p) , отвечающими этой точке. Решения системы (47) удобно находить как точки самопересечения графиков

$\mu_A = \mu_A(\mu_p)$. В результате имеем две тройки параметров $(\Phi_B, \psi_B^I, \phi_p)$ и $(\Phi_B, \psi_B^{II}, \phi_p^{II})$.

На рис. 6 и 7 приведены типичные примеры построения $\mu_A = \mu_A(\mu_p)$. Индексы L и R означают, что величины химических потенциалов вычисляны вдоль ветвей L и R на рис. 3 и 4 (уравнения (28) и (32)). Начало L -ветви каждой кривой, показанное темной точкой, соответствует условию $\psi_B = \Phi_B$ (и тогда $\phi_p = 0$ по уравнению (32)) и всегда является тривиальным решением уравнения (46). Эти рисунки показывают типичные изменения кривых $\mu_A(\mu_p)$ при росте Φ_B и различных значениях χ_A : $\chi_A = 0.4$ на рис. 6 и $\chi_A = 0.3$ на рис. 7.

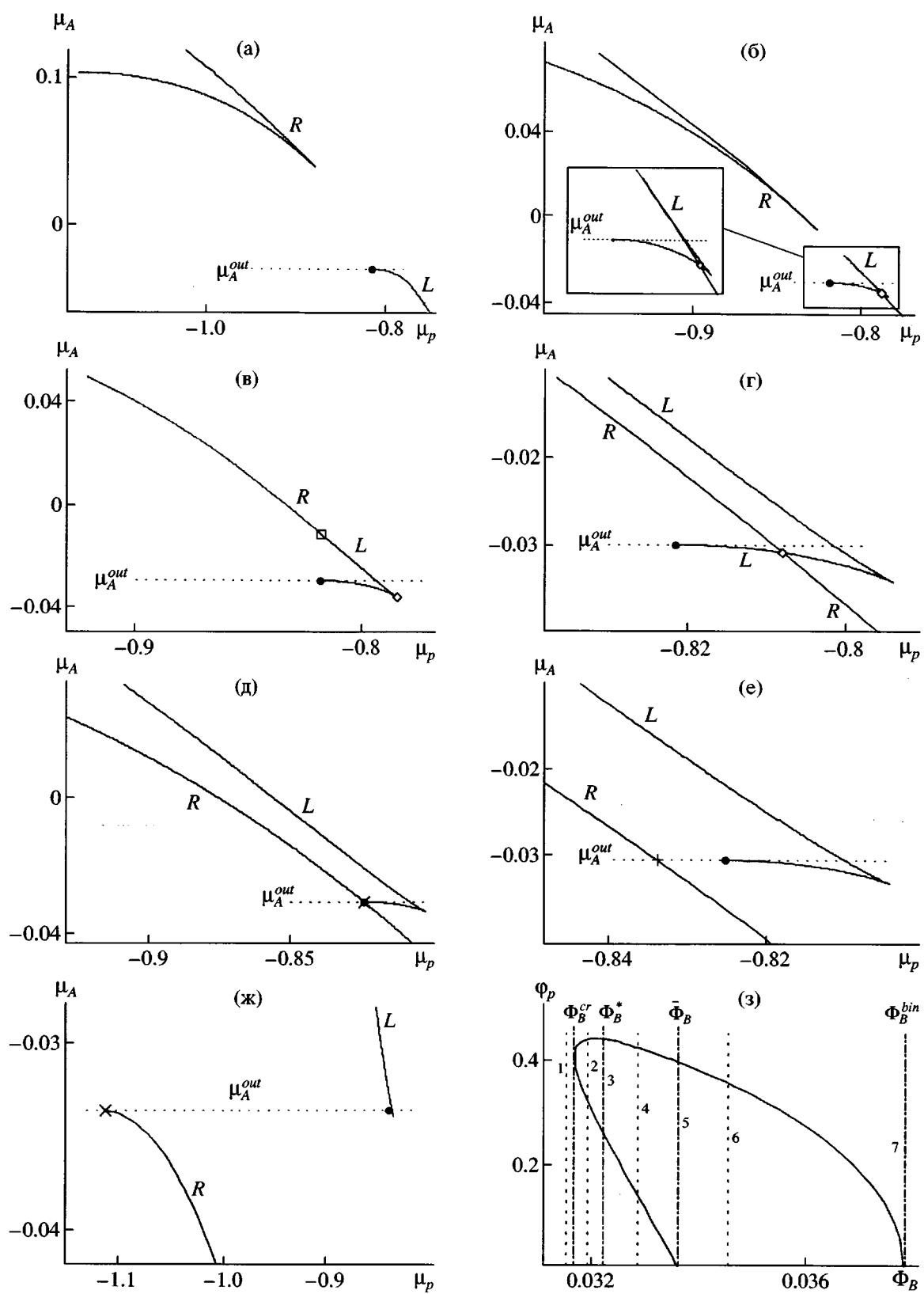


Рис. 7. Зависимости $\mu_A(\mu_p)$ для $\chi_A = 0.3$, $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$ и $\Phi_B = 0.0316$ (а), 0.0322 (б), Φ_B^* (в), 0.033 (г), $\bar{\Phi}_B$ (д), 0.034 (е) и Φ_B^{bin} (ж) и бинодаль (з), где цифры 1–7 соответствуют рис. 7а–7ж.

Как видно из рис. 6а, при Φ_B ниже некоторого предельного значения $\bar{\Phi}_B$ (Приложение Б) условие (46) не выполняется (этот случай не имеет места при $\chi_A \geq 0.5$).

При концентрации $\bar{\Phi}_B$ наклон L -ветви кривой в начальной точке становится равным нулю, а при $\bar{\Phi}_B < \Phi_B < \Phi_B^*$ (рис. 6б) L -ветвь принимает форму буквы Λ , похожую на кривую $\chi = 1$ на рис. 1в. Соответственно появляется нетривиальное решение уравнения (46) как точка пересечения графика $\mu_A(\mu_p)$ и прямой $\mu_A = \mu_A^{out}$.

R -ветвь вступает в игру при концентрациях $\Phi_B > \Phi_B^*$ (при $\Phi_B = \Phi_B^*$, рис. 6в, мы имеем единую вырожденную кривую, каждая точка которой проходит дважды). При $\Phi_B > \Phi_B^*$ решение уравнения (46) оказывается на R -ветви (рис. 6г). При предельном содержании компонента B в однородном внешнем растворителе $\Phi_B = \Phi_B^{bin}$ (рис. 6д) решение приходится на концевую точку R -ветви, соответствующую $\psi_B = 1 - \Phi_B^{bin}$ и $\phi_p = 0$, согласно уравнениям (32) и (34).

В принципе, сценарий фазового разделения, представленный на рис. 6, подобен аналогичному сценарию в однокомпонентном растворителе (рис. 1). Ситуация несколько усложняется существованием двух ветвей.

Сечение (Φ_B, ϕ_p) бинодали при $\chi_A = 0.4$ показано на рис. 6е, где цифрам 1–5 соответствуют рис. 6а–6д. Назовем такую бинодаль колоколообразной.

Теперь рассмотрим диапазон “достаточно малых” энергий, например $\chi_A = 0.3$ (рис. 7). Здесь наблюдается несколько иная картина.

На рис. 7а приведен случай, когда концентрация Φ_B не превосходит некоторую критическую величину Φ_B^{cr} (Приложение Б). Здесь картина похожа на рис. 6а и 1в (для $\chi = 0$). Но вблизи Φ_B^{cr} на L -ветви постепенно формируется особая точка, а при $\Phi_B > \Phi_B^{cr}$ (рис. 7б) эта ветвь начинает описывать постепенно возрастающую петлю. Точка самопересечения L -ветви, очевидно, является решением уравнения (47).

Отметим, что наряду с самопересечением, определяющим возможность существования полимерных фаз, рис. 7б демонстрирует также пересечение L -ветви с прямой μ_A^{out} , т.е. возможность существования полимерной фазы с чистым растворителем. Выбор основного равновесного решения и отbrasывание побочного можно провести путем сравнения химических потенциалов. В этом случае достаточно рассмотреть химический потенциал μ_A и учесть, что равновесию разделения на две полимерные фазы должно отвечать условие

$$\mu_A^I(\Phi_B) = \mu_A^{II}(\Phi_B) < \mu_A^{out}(\Phi_B), \quad (48)$$

т.е. точка самопересечения должна лежать ниже прямой μ_A^{out} .

Если встретилась ситуация, когда есть несколько пересечений с прямой μ_A^{out} , основным является крайне левое решение, отвечающее минимальному значению μ_p .

При $\Phi_B < \Phi_B^*$ R -ветвь не принимает участия в решении. При $\Phi_B = \Phi_B^*$ (рис. 7в) ветви сближаются, превращаясь, как и на рис. 6в, в единую кривую, а решение уравнения (47) определяет положение острия L -ветви. При $\Phi_B > \Phi_B^*$ (рис. 7г) возникает пересечение L - и R -ветвей, лежащее ниже прямой μ_A^{out} и отвечающее равновесию. С ростом Φ_B точка пересечения ветвей сближается с прямой μ_A^{out} вплоть до попадания на эту прямую (рис. 7д). При больших значениях Φ_B ветви не пересекаются, и решением является пересечение R -ветви с прямой μ_A^{out} (рис. 7е). Картина становится подобной рассмотренной при $\chi_A = 0.4$ и $\Phi_B > \Phi_B^*$, поэтому мы по-прежнему обозначим точку появления фазового разделения с образованием одной полимерной фазы и чистого растворителя через $\bar{\Phi}_B$.

На рис. 7з приведено построенное сечение (Φ_B, ϕ_p) бинодали для $\chi_A = 0.3$ (сплошная линия): штрихпунктирными линиями показаны рассмотренные особые концентрации, а цифрам 1–7 соответствуют рис. 7а–7ж. Мы назовем такую бинодаль сигарообразной.

На рис. 8 представлено семейство бинодалей рассматриваемой базовой системы при различных значениях χ_A (напомним, что все построения проводятся при $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$). Каждая точка фазовой диаграммы характеризуется тройкой значений (Φ_B, ψ_B, ϕ_p) , т.е. бинодали, вообще говоря, трехмерны. На рис. 8 приведены два двумерных сечения в координатах (Φ_B, ϕ_p) и (Φ_B, ψ_B) .

Видно, что оба семейства бинодалей заканчиваются справа в точке $\Phi_B = \Phi_B^{bin}$, зависящей только от величины χ_{AB} (уравнение (34)). В этой точке $\psi_B = 1 - \Phi_B^{bin}$ и $\phi_p = 0$. Размер двухфазной области, ограниченной бинодалью, увеличивается с ростом χ_A .

В случае, когда основной компонент *A* бинарного растворителя является сильным осадителем ($\chi_A = 1.0$ на рис. 8), обе бинодали представляются монотонными кривыми. С повышением содержания хорошего растворителя Φ_B во внешней среде ϕ_p уменьшается от предельного значения в осадителе *A* при $\Phi_B = 0$ (которое определяется значением ϕ_p на рис. 1а при $\chi = 1$) до нуля, а относительное содержание ψ_B компонента *B* в полимерной фазе возрастает от нуля до $\psi_B = 1 - \Phi_B^{bin}$.

В условиях, когда основной растворитель *A* является не слишком сильным осадителем, Θ -растворителем или не слишком хорошим растворителем (рис. 8, кривые $\chi_A = 0.7, 0.5, 0.4$), бинодали (Φ_B, ϕ_p) колоколообразны, а бинодали (Φ_B, ψ_B) – S-образны.

При $\chi_A \geq 0.5$ крайне левой точкой бинодали является точка $\Phi_B = 0$. Таким образом, во всем интервале составов внешней среды $0 < \Phi_B \leq \Phi_B^{bin}$ в полимерном растворе может существовать фазовое разделение на полимерную фазу и чистый бинарный растворитель.

В условиях не слишком хорошего основного растворителя (кривая $\chi_A = 0.4$) бинодали начинаются в некоторой точке $(\bar{\Phi}_B, \phi_p = 0)$, так что фазовое разделение с выделением чистого смешанного растворителя может осуществляться лишь в интервале значений $\bar{\Phi}_B < \Phi_B < \Phi_B^{bin}$.

Наконец, при дальнейшем улучшении качества основного растворителя $\chi_A = 0.3, 0.2$ бинодали

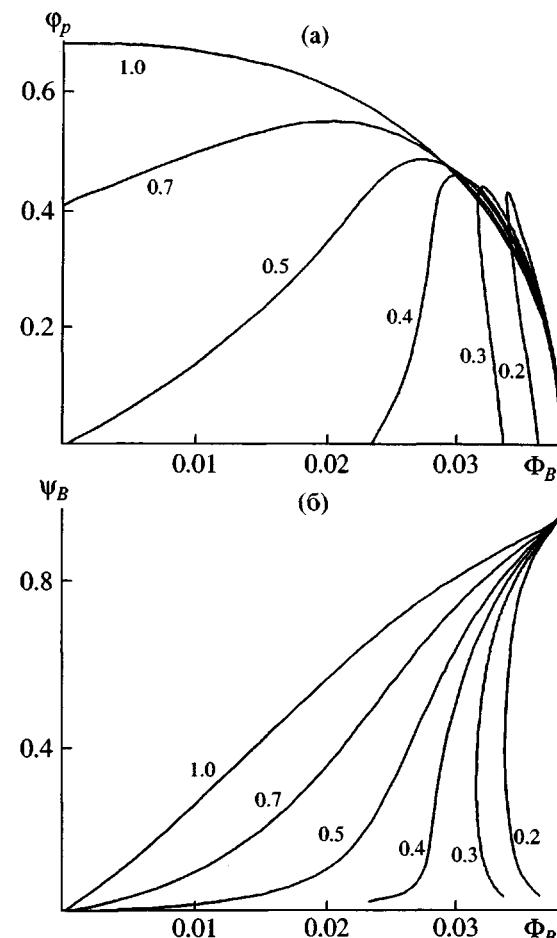


Рис. 8. Фазовые диаграммы раствора полимера в координатах (Φ_B, ϕ_p) (а) и (Φ_B, ψ_B) (б) для ряда энергий χ_A (цифры у кривых). $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$.

(Φ_B, ϕ_p) становятся сигарообразными и наклоненными влево, а бинодали (Φ_B, ψ_B) – S-образными. Как и ранее, имеется точка $(\bar{\Phi}_B, \phi_p = 0)$, такая, что при $\bar{\Phi}_B < \Phi_B < \Phi_B^{bin}$ в системе возможно сосуществование полимерного раствора (с высоким относительным содержанием ψ_B минорного компонента) и чистого растворителя. Однако, кроме того, имеется также критическая точка $(\Phi_B^{cr}, \psi_B^{cr}, \phi_p^{cr})$, являющаяся крайней левой точкой бинодалей. При $\Phi_B < \Phi_B^{cr}$ раствор однороден во всем интервале ϕ_p , а в интервале $\Phi_B^{cr} < \Phi_B < \bar{\Phi}_B$ возможно фазовое разделение на две содержащие полимер фазы (уравнение (47)), причем в фазе с более высоким содержанием полимера ϕ_p относительная концентрация ψ_B компонента *B* выше.

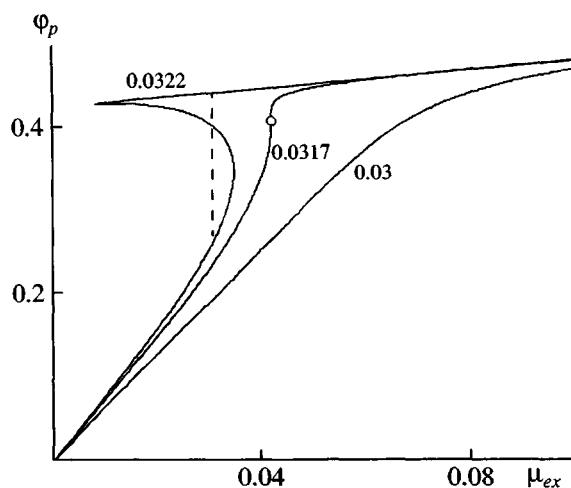


Рис. 9. Зависимости $\Phi_p(\mu_{ex})$ для нескольких концентраций растворителя Φ_B (цифры у кривых). Вертикальная штриховая линия построена как решение системы (47). Положение критической точки указано кружком. $\chi_A = 0.3, \chi_B = 0, \chi_{AB} = 3.5$.

Положение критической точки соответствует точке перегиба на зависимости $\mu_{ex}(\Phi_p)$ и может быть найдено из системы уравнений (Приложение Б)

$$\frac{d\mu_{ex}}{d\Phi_p} = \frac{d^2\mu_{ex}}{d\Phi_p^2} = 0 \quad (49)$$

Как видно из рис. 9, где L -ветвь зависимости $\mu_{ex}(\Phi_p)$ представлена для $\chi_A = 0.3$, при $\Phi_B < \Phi_B^{cr}$ (кривая $\Phi_B = 0.03$) сосуществование различных фаз полимера невозможно, а в области концентраций $\Phi_B > \Phi_B^{cr}$ (кривая $\Phi_B = 0.0322 < \Phi_B^*$) существуют две содержащие полимер фазы. Пограничное значение $\Phi_B^{cr} \approx 0.0317$ определяет критическую концентрацию, так как связано с появлением точки перегиба ($\Phi_p^{cr}, \mu_{ex}^{cr}$) на зависимости $\mu_{ex}(\Phi_p)$; в этой точке, очевидно, выполняются условия (49).

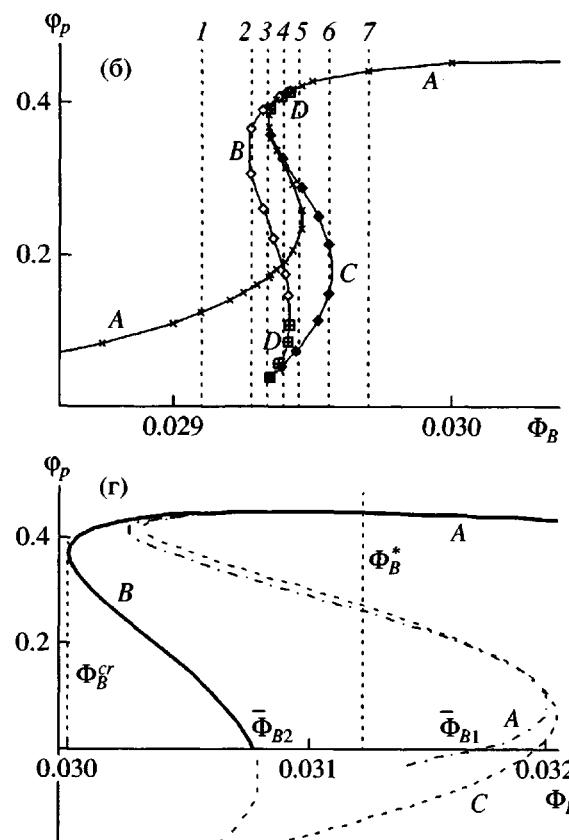
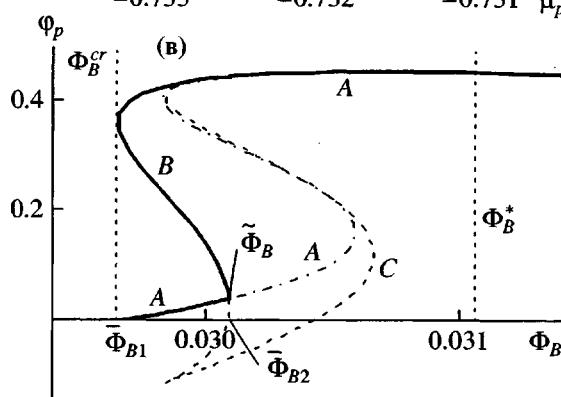
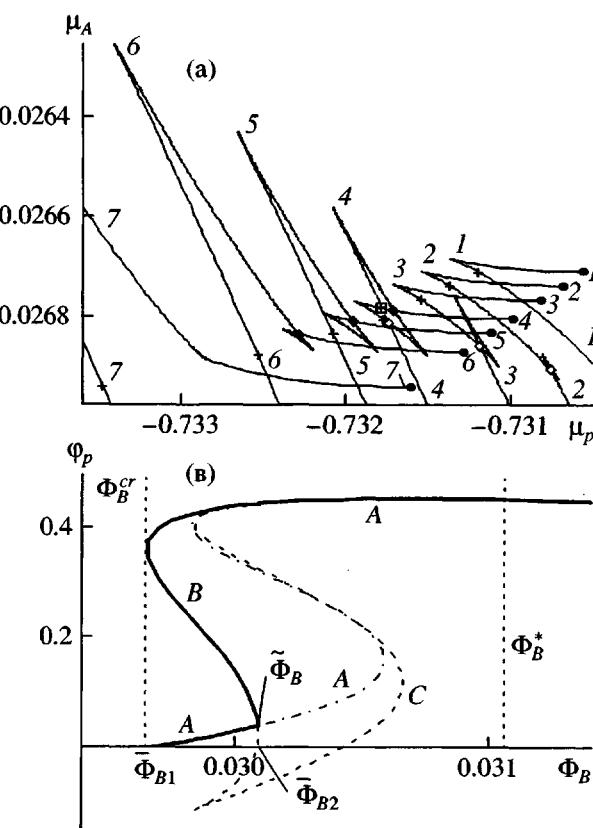


Рис. 10. Изменение зависимости $\mu_A(\mu_p)$ (а) и построение части бинодали (б-г) при прохождении диапазона с несколькими решениями. $\chi_B = 0, \chi_{AB} = 3.5$ и $\chi_A = 0.38$ (а, б), $\chi_A = 0.37$ (в) и $\chi_A = 0.36$ (г). На рис. 10а и 10б значения $\Phi_B = 0.02927$ (1), 0.02931 (2), 0.02934 (3), 0.02939 (4), 0.02942 (5), 0.02947 (6) и 0.02955 (7). Буквами A, B, C, D на рис. 10б-г отмечены различные типы решений, показанных на рис. 10а, б крестиками, светлыми ромбами, темными ромбами и квадратами с перекрестьем соответственно.

В заключение этого раздела остановимся кратко на структуре фазовых диаграмм в интервале $0.3 < \chi_A < 0.4$. Здесь наблюдается переход от колокообразных к сигарообразным бинодалям (Φ_B, ϕ_p) и соответственно от S-образных к C-образным бинодалям (Φ_B, ψ_B).

На рис. 10а представлены L-ветви зависимости $\mu_A(\mu_p)$ при $\chi_A = 0.38$ в узком интервале Φ_B вблизи $\Phi_B = 0.029$. Как и на рис. 7, для всех значений Φ_B , превышающих некоторую предельную величину, выполняется условие (46). Соответствующие точки помечены крестиком. На кривых 1 и 7 других интересующих нас особенностей нет. Однако на кривых 2–6 имеются также самопересечения, отвечающие решению системы (47). Точки самопересечения, находящиеся на начальном подъеме кривой $\mu_A(\mu_p)$ (до излома), показаны темными ромбиками, а на участке после излома – светлыми. На кривой 4 имеются три самопересечения (третье пересечение показано перечеркнутым квадратом) и три решения (46), всего девять наборов значений ψ_B и ϕ_p , отвечающих решениям уравнений (46) или (47). Для исключения побочных решений следует учесть, как и ранее, что разделение на содержащие полимер фазы оказывается равновесным решением при выполнении условия (48) (рис. 10б).

На рис. 10в, 10г в координатах (Φ_B, ϕ_p) представлен ход основного (сплошная линия) и побочных решений. Полный набор бинодалей (Φ_B, ϕ_p) и (Φ_B, ψ_B) в интервале значений χ_A , отвечающих изменению их формы, приведен на рис. 11. Видно, что при таких промежуточных значениях χ_A бинодали (для определенности сечения (Φ_B, ϕ_p)) сочетают особенности как сигарообразных, так и колокообразных бинодалей.

Рассмотрим изменение формы бинодали (Φ_B, ϕ_p) на рис. 11а. При $\chi_A = 0.36$ бинодаль сигарообразна, характеризуется точкой Φ_B^{cr} и точкой $\bar{\Phi}_B$. При небольшом увеличении χ_A в интервале 0.368–0.383 бинодали сохраняют критическую точку, но в их левой нижней части в тройной точке $\tilde{\Phi}_B$ появляется “клюв”, растущий с увеличением χ_A за счет сдвига влево точки $\bar{\Phi}_B$ начала клюва. В интервале $\Phi_B > \bar{\Phi}_B$ раствор может разделяться на фазу, содержащую полимер, и чистый растворитель, а в интервале $\Phi_B^{cr} < \Phi_B < \tilde{\Phi}_B$ возможно так-

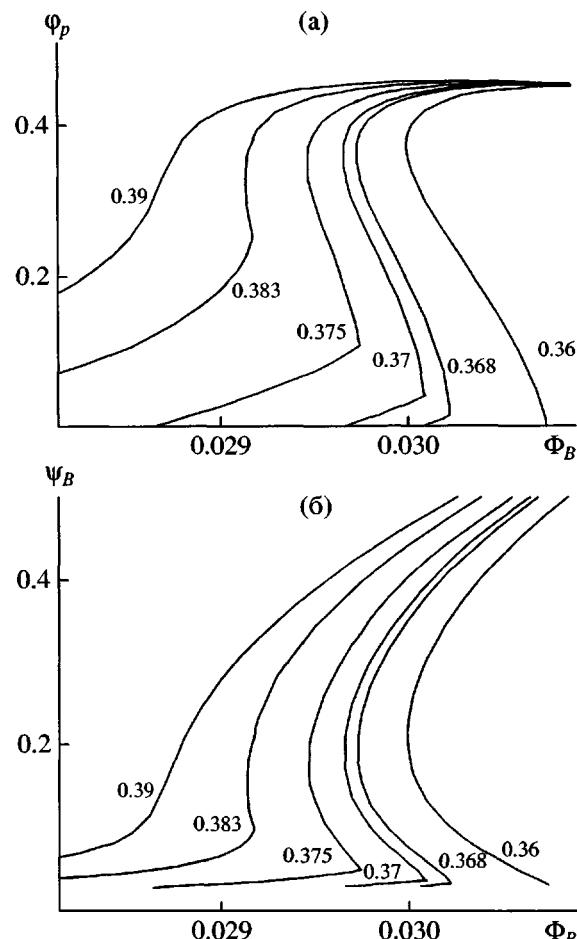


Рис. 11. Переходный диапазон между двумя типами фазовых диаграмм раствора полимера в координатах (Φ_B, ϕ_p) (а) и (Φ_B, ψ_B) (б) для ряда энергий χ_A (цифры у кривых). $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$.

же сосуществование двух фаз, содержащих полимер. При $\chi_A = 0.39$ критическая точка Φ_B^{cr} и тройная точка $\tilde{\Phi}_B$ перестают существовать, и бинодаль становится колокообразной (см. также Приложение Б). Аналогичные изменения претерпевает и бинодаль (Φ_B, ψ_B), показанная на рис. 11б.

На рис. 12 приведены зависимости характерных значений $\Phi_B^{cr}, \bar{\Phi}_B$ и $\tilde{\Phi}_B$ от χ_A (рис. 12а), а также величин $\phi_p^{cr}, \bar{\phi}_p$ (рис. 12б) и $\psi_B^{cr}, \tilde{\psi}_B$ (рис. 12в) в критической и тройной точках.

Наконец, рис. 13 демонстрирует сечения (ψ_B, ϕ_p) бинодалей, на которых представлены характеристики только содержащей полимер фазы. Для случая $\chi_A = 0.3$ пунктиром показана также S_p -спи-

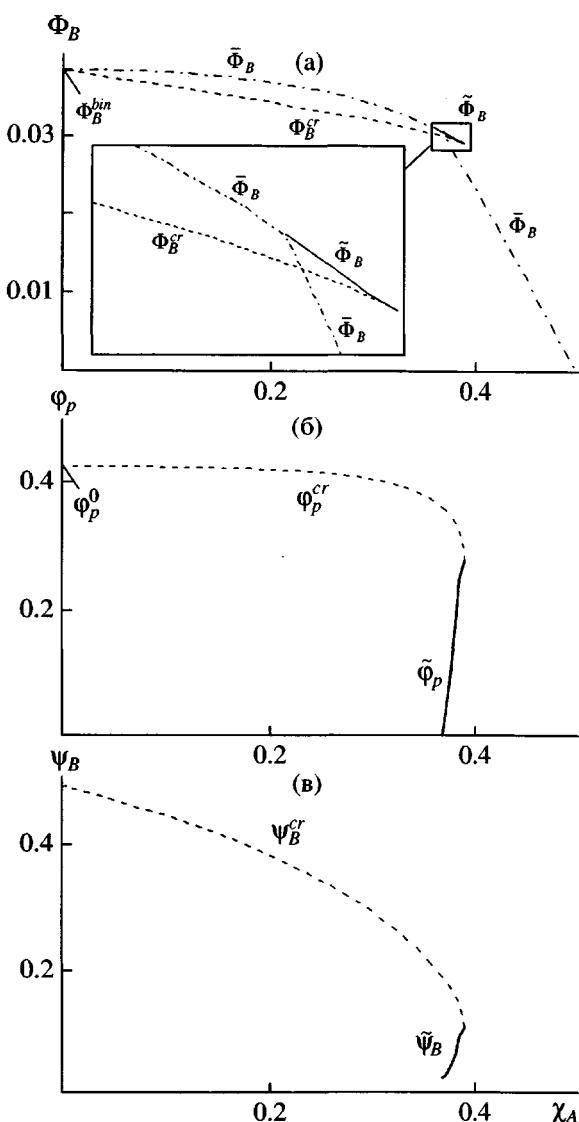


Рис. 12. Положение критических точек (штриховая и штрихпунктирная линии) и тройных точек (сплошная линия), как функции χ_A . $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$.

нодаль (более полный набор спинодалей представлен на рис. 5). Точка касания бинодали и спинодали является критической точкой и отмечена кружком. Для двух значений концентрации Φ_B приведены характеристики существующих полимерных фаз (отмечены черными точками и связаны нодами).

СТРУКТУРА ПЛОСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Вернемся к основной теме – SCF-теории плоской щетки в многокомпонентном растворителе. Для этого нужно скомбинировать результаты

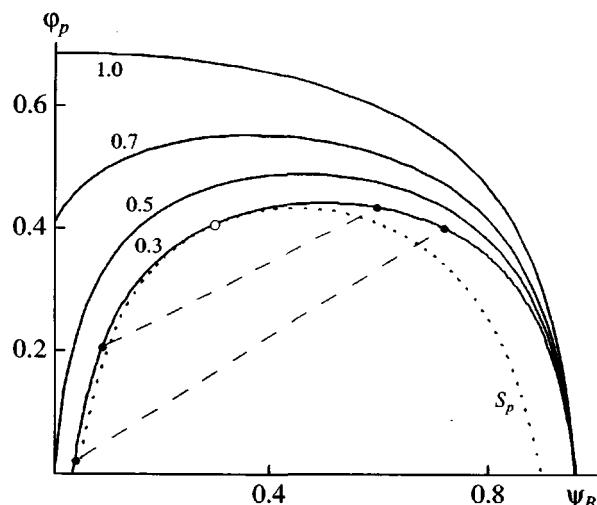


Рис. 13. Бинодали в плоскости (ϕ_p, Ψ_B) для ряда энергий χ_A (цифры у кривых). $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$. Пояснения в тексте.

предыдущих разделов. Мы снова ограничимся случаем бинарного растворителя.

Ранее было выведено уравнение (10), позволяющее вычислить профиль плотности щетки $\phi_p = \phi_p(z)$, если известна зависимость от ϕ_p обменного химического потенциала $\mu_{ex}(\phi_p)$. Потенциал μ_{ex} связан с химическими потенциалами компонентов (уравнение (26)) где в качестве выделенного компонента мы выберем основной компонент *A*.

В предыдущем разделе мы показали, что заданный состав растворителя (концентрация мицерного компонента Φ_B) и значение ϕ_p определяют состав Ψ_B растворителя в полимерной системе, в нашем случае – в щетке. (Мы трактовали эти зависимости как зависимости ϕ_p от Ψ_B , однако здесь нам удобнее обратная трактовка.) Значения $\mu_{ex}(\phi_p)$ при каждом Φ_B должны строится по уравнениям (26) и (32). Примеры такого построения показаны на рис. 9.

Остановимся коротко на алгоритме решения уравнения (10). Более подробный анализ будет приведен в отдельной работе. Уравнение (10) включает $\mu_{ex}(\phi_p)$, $\mu_{ex}(\phi_p^{\min})$, $V(h)$ и $V(z)$. В первую очередь можно определить плотность полимера на внешней границе щетки ϕ_p^{\min} и, следовательно, $\mu_{ex}(\phi_p^{\min})$. Очевидно, значение ϕ_p^{\min} на внешней границе щетки должно соответствовать мини-

мально возможной концентрации в полимерном растворе. Поэтому $\phi_p^{\min} = 0$ при $\Phi_B < \bar{\Phi}_B$ и отвечает точке на фазовой диаграмме при $\Phi_B > \bar{\Phi}_B$ (для $\chi_A \geq 0.5$ этот сценарий осуществляется при всех Φ_B).

Таким образом, $\mu_{ex}(\phi_p^{\min})$ определено.

Характеристикой полимерной щетки является плотность прививки цепей σ и длина N . SCF-теория рассматривает относительную высоту щетки $h = H/N$ в асимптотическом пределе по N , так что единственным задаваемым параметром является σ .

Структура уравнения (10) и зависимость самосогласованного потенциала $V(z)$ и $V(h)$ (уравнения (4) или (5)) только от текущей координаты z и предельного значения $z = h$ делают целесообразным в качестве исходной точки решения фиксировать некоторое значение h . Тогда уравнение (10) можно привести к виду (см. также работу [14])

$$z(\phi_p) = V^{-1}[\mu_{ex}(\phi_p) - \mu_{ex}(\phi_p^{\min}) - V(h)], \quad (50)$$

где V^{-1} есть такая обратная $V(z)$ функция, что

$$z = V^{-1}(V(z))$$

Таким образом, мы построили алгоритм вычисления функции $\phi_p(z)$ при заданной высоте щетки h , составе внешнего растворителя и термодинамических параметрах взаимодействий. Если $\Phi_B < \Phi_B^{cr}$ (например, $\Phi_B = 0.03$ на рис. 9), функция $\mu_{ex}(\phi_p)$ монотонна. Следовательно, $\phi_p(z)$ является монотонной функцией и определяет профиль плотности в щетке.

Если бинодали содержат критическую точку Φ_B^{cr} и $\Phi_B^{cr} < \Phi_B < \max(\bar{\Phi}_B, \tilde{\Phi}_B)$, то $\mu_{ex}(\phi_p)$ (кривая $\Phi_B = 0.0322$ на рис. 9) и $\phi_p(z)$ представляют собой немонотонные (петлеобразные) функции. Бинодаль базовой системы (рис. 8а и 11а) фиксирует плотности ϕ_p^I и ϕ_p^{II} сосуществующих фаз с одинаковым значением обменного химического потенциала. Как следует из уравнения (50), в щетке обе фазы (микрофазы) характеризуются одной и той же координатой границы раздела $z_t = z(\phi_p^I) = z(\phi_p^{II})$. Поэтому самосогласованное поле $V(z)$ не влияет на характеристики этих фаз, задаваемыми точками на бинодали базовой системы.

До сих пор профиль плотности системы был определен как функция от произвольно заданной величины h . Переход к естественному параметру σ может быть реализован по уравнению (7) (см. также работу [14]).

На рис. 14 и рис. 15 приведены характерные примеры, которые теория позволяет получить для плоской щетки, помещенной в однородную смесь ограниченно смешивающихся растворителей при малой концентрации лучшего растворителя.

На рис. 14 представлен случай, когда основной компонент A растворителя является сильным (рис. 14а) и умеренным (рис. 14б) осадителем. Видно, что в первом случае при $\chi_A = 1.2$ добавление хорошего растворителя B ведет к набуханию щетки. При этом, однако, сохраняется постоянство плотности $\phi_p(z)$ по высоте щетки. Параболический профиль реализуется лишь при предельном значении $\Phi_B = \Phi_B^{bin}$. Отметим также, что в состояниях, помеченных номерами 2–5, состав растворителя в щетке резко смещен в сторону компонента B . Значение ψ_B в состоянии 2 составляет ~ 0.75 и увеличивается с ростом номера до ~ 0.96 в состоянии 5.

В случае не очень сильного осадителя ($\chi_A = 0.6$, рис. 14б) оказывается, что добавление малого количества хорошего растворителя приводит к дополнительному поджатию щетки, и лишь дальнейшее повышение Φ_B ведет к ее набуханию. Обогащение растворителя внутри щетки компонентом B сдвинуто в сторону больших концентраций Φ_B (при $\Phi_B < \Phi_B^{bin}$) сравнительно с предыдущим случаем. Так, для кривой 3 на рис. 14б значения Φ_B и ϕ_p практически совпадают с соответствующими значениями для кривой 2 на рис. 14а ($\chi_A = 1.2$), а величина $\psi_B \sim 0.2$ оказывается меньше.

На рис. 15 представлен случай двух хороших растворителей. Структура фазовой диаграммы (наличие критической точки) приводит к возникновению микрофазно сегрегированных состояний щетки с коллапсированной фазой во внутреннем слое и с практически параболическим профилем плотности внешнего слоя. Внутренний слой обогащен лучшим компонентом B растворителя. При высокой плотности прививки (рис. 15а) та-

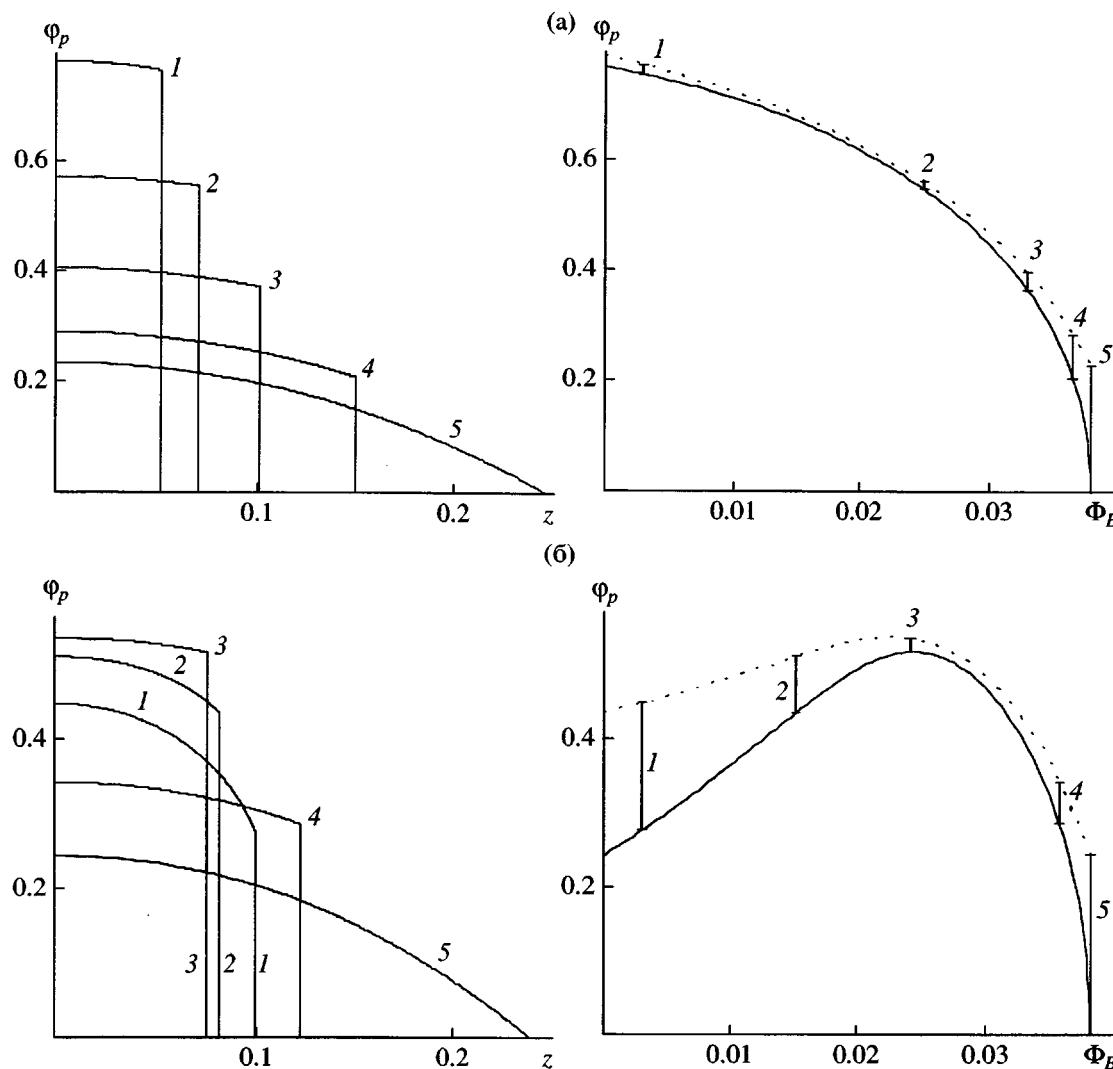


Рис. 14. Изменение профилей плотности и интервалов распределения плотности в щетке с монотонной (а) и колоколообразной (б) бинодалью. а: $\chi_A = 1.2$, цифрами 1–5 соответствуют значения концентрации $\Phi_B = 0.003, 0.025, 0.033, 0.0365$ и Φ_B^{bin} ; б: $\chi_A = 0.6$, цифрами 1–5 отвечают значения $\Phi_B = 0.003, 0.015, 0.024, 0.0355$ и Φ_B^{bin} . Пунктиром показано изменение плотности звеньев в щетке у плоскости прививки Φ_p^{\max} . $\sigma = 0.04$, $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$.

кое строение щетки возникает постепенно и реализуется в области концентраций $\Phi_B^{cr} < \Phi_B < \bar{\Phi}_B$. При низкой плотности прививки (рис. 15б) эта структура возникает скачкообразно при достижении некоторой концентрации $\Phi_B^t > \Phi_B^{cr}$ (см. переход от кривой 2, где $\Phi_B < \Phi_B^t$, к кривой 3, где $\Phi_B > \Phi_B^t$).

Отметим, что в работах [23, 24] эффекты, аналогичные продемонстрированным на рис. 15, были исследованы численными методами. В этой работе видна их связь с фазовой диаграммой базовой системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе SCF-теория для исследования характеристик полимерной щетки обобщена на случай многокомпонентного растворителя. Показано, что термодинамика плоской щетки в значительной степени определяется термодинамикой базовой системы – однородного раствора полимера заданной концентрации, находящегося в частичном (мембранным) равновесии со смешанным растворителем. Изменение состава раствора вызывает изменение характеристик раствора полимера и щетки.

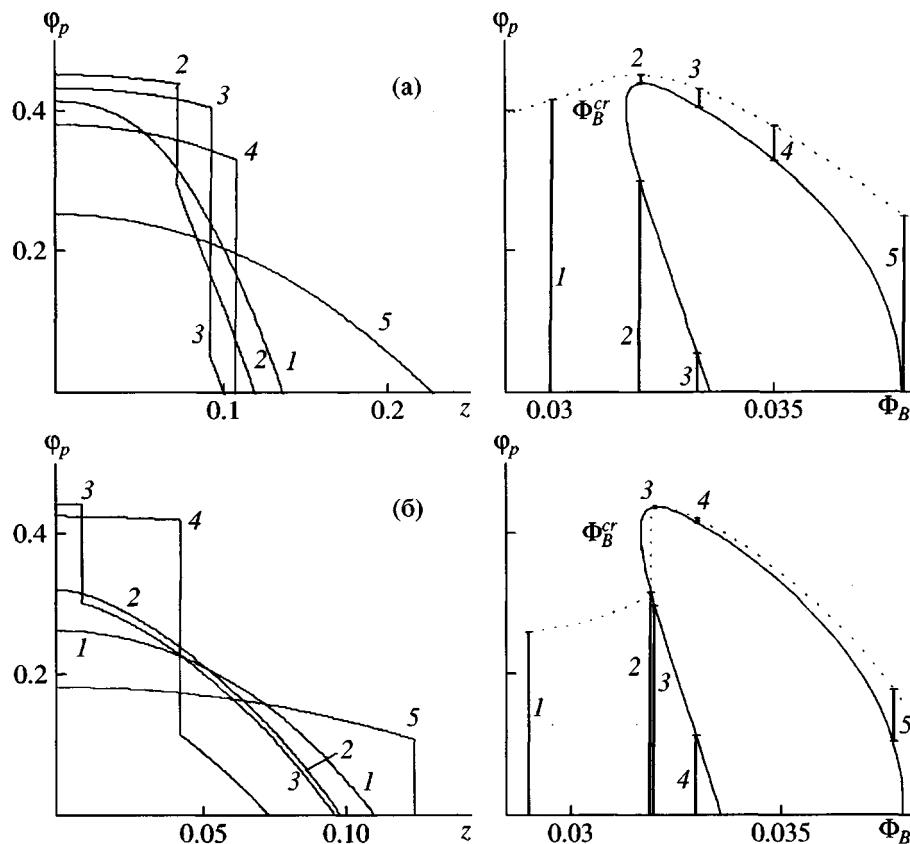


Рис. 15. Изменение профилей плотности и интервалов распределения плотности в щетке с сигарообразной бинодалью. а: $\sigma = 0.04$, цифрами 1–5 соответствуют значения $\Phi_B = 0.03, 0.032, 0.0333, 0.035$ и Φ_B^{bin} ; б: $\sigma = 0.02$, цифрами 1–5 отвечают значения $\Phi_B = 0.029, 0.0319 < \Phi_B^t, 0.032 > \Phi_B^t, 0.033$ и 0.0376 ($\Phi_B^t \approx 0.03193$ для $\sigma = 0.02$ соответствует вертикальному отрезку пунктирной линии). Пунктиром показано изменение плотности звеньев в щетке у плоскости прививки Φ_p^{\max} . $\chi_A = 0.3$, $\chi_B = 0$, $\chi_{AB} = 3.5$.

Проанализирован случай двухкомпонентного (бинарного) растворителя с ограниченно совместными компонентами. Разработанный универсальный способ построения фазовых диаграмм базовой системы позволил построить семейство таких диаграмм для тройной системы, в которой последовательно меняется качество (относительно полимера) одного из компонентов растворителя, тогда как второй компонент является хорошим.

На основе фазовых диаграмм базовой системы схематически рассмотрены состояния плоской щетки. Показано, что структура щетки претерпевает сильные изменения в области однородного состояния внешнего растворителя при малом содержании лучшего по качеству компонента. Продемонстрированы как возможность микрофазового разделения в щетке с внутренней коллапси-

рованной и внешней набухшей микрофазами, так и возможность существования только одной (коллапсированной или набухшей) фазы. Предсказаны нетривиальные эффекты: коллапс щетки при добавлении хорошего растворителя к слабому осадителю при заполнении щетки хорошим растворителем.

Показано, что коллапсированная щетка при условии латеральной гомогенности является практически гомогенной и по высоте (аналогично box-модели).

Некоторые из этих результатов были получены ранее [23, 24] при численном решении уравнений SCF для конкретных значений вводимых параметров. Построение полных фазовых диаграмм базовой системы позволяет последовательно изучать основные закономерности.

Нам представляется, что эти теоретические предсказания могут инициировать экспериментальные исследования. Как уже отмечалось во введении, возможным объектом могут служить, в частности, щетки из ПЭО. Более подробный анализ теоретических результатов будет дан в следующей работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ А ОБМЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИМЕРА

Свободная энергия F однородного раствора, состоящего из полимера и K -компонентного растворителя, равна

$$F = n_p \mu_p + n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_K \mu_K, \quad (\text{A1})$$

где n_i и μ_i ($i = p, 1 \dots K$) – числа частиц и химические потенциалы компонент раствора, определяемые выражением

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i} \quad (i = p, 1 \dots K) \quad (\text{A2})$$

Плотность свободной энергии

$$f = \Phi_p \mu_p + \Phi_1 \mu_1 + \Phi_2 \mu_2 + \dots + \Phi_K \mu_K \quad (\text{A3})$$

записывается через плотности компонентов системы

$$\Phi_i = \frac{n_i}{n_p + n_1 + \dots + n_K} \quad (i = p, 1 \dots K), \quad (\text{A4})$$

которые удовлетворяют условию несжимаемости

$$\Phi_p + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_K = 1 \quad (\text{A5})$$

Химические потенциалы (A2) могут быть выражены через плотность свободной энергии

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial(f(n_p + n_1 + \dots + n_K))}{\partial n_i} = \\ &= f + (n_p + n_1 + \dots + n_K) \frac{\partial f}{\partial n_i} \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Выражение (A6) с помощью формул (A4) и соотношений

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = \frac{\partial f}{\partial \Phi_p} \frac{\partial \Phi_p}{\partial n_i} + \sum_{k=1}^K \frac{\partial f}{\partial \Phi_k} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_i} \quad (\text{A7})$$

приводится к виду

$$\mu_i = \left(f - \Phi_p \frac{\partial f}{\partial \Phi_p} - \sum_{k=1}^K \Phi_k \frac{\partial f}{\partial \Phi_k} \right) + \frac{\partial f}{\partial \Phi_i} = Q + \frac{\partial f}{\partial \Phi_i}, \quad (\text{A8})$$

где буквой Q обозначено выражение в скобках, не зависящее от i . Соотношения (A8) для химических потенциалов переходят в формулы (28) для модели парных взаимодействий (27).

Вычислим теперь производную (18) для обменного химического потенциала:

$$\frac{df}{d\Phi_p} = \frac{\partial f}{\partial \Phi_p} + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial f}{\partial \Phi_i} - \mu_i^{out} \right) \frac{d\Phi_i}{d\Phi_p} \quad (\text{A9})$$

Как следует из уравнения (A8),

$$\frac{\partial f}{\partial \Phi_i} = \mu_i - Q \quad (\text{A10})$$

Подставим это значение в уравнение (A9):

$$\frac{df}{d\Phi_p} = \mu_p - Q + \sum_{i=1}^K (\mu_i - \mu_i^{out}) \frac{d\Phi_i}{d\Phi_p} - Q \sum_{i=1}^K \frac{d\Phi_i}{d\Phi_p} \quad (\text{A11})$$

Принимая во внимание условие несжимаемости (A5), вычисляем последнюю сумму в выражении (A11):

$$\sum_{i=1}^K \frac{d\Phi_i}{d\Phi_p} = \frac{d}{d\Phi_p} \left(\sum_{i=1}^K \Phi_i \right) = \frac{d(1 - \Phi_p)}{d\Phi_p} = -1 \quad (\text{A12})$$

Подстановкой (A12) в (A11) окончательно получаем формулу (21)

$$\frac{df}{d\Phi_p} = \mu_p + \sum_{i=1}^K (\mu_i - \mu_i^{out}) \frac{d\Phi_i}{d\Phi_p}$$

Этот результат может быть также получен непосредственно из формулы Гиббса–Дюгема [25].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б ВЫЧИСЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Ранее были введены две критические концентрации. Концентрация Φ_B^{cr} определяет границу существования двух содержащих полимер фаз

различной концентрации $\Phi_B > \Phi_B^{cr}$ (см., например, рис. 7з или 10в–10г). Значение Φ_B^{cr} при фиксированных энергиях взаимодействия χ определяется “условием точки перегиба” зависимости $\mu_{ex}(\phi_p)$ (рис. 9), т.е. из системы уравнений (49).

Концентрация $\bar{\Phi}_B$ определяет границу существования фазы, содержащей полимер, и чистого бинарного растворителя $\Phi_B > \bar{\Phi}_B$ (рис. 6е или 10в–10г). Значение $\bar{\Phi}_B$ может определяться как из выражения (46), так и из системы уравнений (47) (на рис. 10в–10г эти два решения обозначены $\bar{\Phi}_{B1}$ и $\bar{\Phi}_{B2}$ соответственно).

Сначала исследуем условия появления критической точки, т.е. решения системы (49). Первое из равенств (49)

$$\frac{d\mu_{ex}}{d\phi_p} = 0$$

эквивалентно уравнению спинодали (41). Второе выражение (49)

$$\frac{d^2\mu_{ex}}{d\phi_p^2} = 0$$

приводится к виду

$$\begin{aligned} 2(\chi_A(1 - \psi_B) + \chi_B\psi_B) + 2(1 - \phi_p)\psi_B(1 - \psi_B)D_2 + \\ + (1 - \phi_p)^2\psi_B(1 - \psi_B) \times \\ \times (\chi_A - \chi_B + \chi_{AB} - 2(\chi_A - \chi_B)\psi_B)D = 0, \end{aligned} \quad (Б1)$$

где константа D введена по формуле (42), а другая константа равна

$$D_2 = (\chi_{AB} + \chi_A - \chi_B)(\chi_{AB} + 2(\chi_A - \chi_B)) - 6\chi_A\chi_{AB}$$

Видно, что в формулах (41) и (Б1) коэффициенты при старшей степени $(1 - \phi_p)^2$ отличаются только множителем. Умножая выражение (41) на этот множитель и вычитая результат из соотношения (Б1), получаем линейное по $(1 - \phi_p)$ уравнение

$$1 - \phi_p = \frac{1}{2} \frac{\chi_A + \chi_B - \chi_{AB}}{C_2\psi_B^2 + C_1\psi_B + C_0}, \quad (Б2)$$

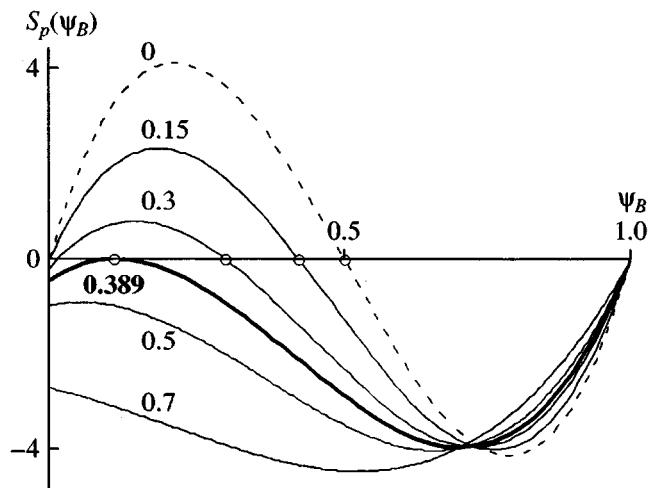


Рис. 16. Типичные зависимости $S_p(\psi_B)$ (Б3) для нескольких значений χ_A (цифры у кривых) при $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$. Пограничная энергия выделена более толстой линией. Пунктиром показана предельная кривая $\chi_A \rightarrow \chi_B = 0$.

где

$$C_2 = \chi_{AB}(\chi_{AB} - 3(\chi_A + \chi_B))$$

$$C_1 = 2\chi_A(\chi_{AB} + \chi_A - \chi_B) - D$$

$$C_0 = -\chi_A(\chi_{AB} + \chi_A - \chi_B)$$

Система уравнений (41) и (Б2) полностью эквивалентна исходной системе (49). Подставляя в формулу (41) выражение (Б2) для $(1 - \phi_p)$, получаем кубическое уравнение (сохраним для него обозначение S_p) относительно единственной переменной ψ_B

$$S_p(\psi_B) \equiv E_3\psi_B^3 + E_2\psi_B^2 + E_1\psi_B + E_0 = 0, \quad (Б3)$$

где

$$E_0 = -8\chi_A^3$$

$$\begin{aligned} E_1 = 17\chi_A^3 + 15\chi_A^2\chi_{AB} - 9\chi_A\chi_{AB}^2 + \chi_{AB}^3 + 9\chi_A^2\chi_B + \\ + 18\chi_A\chi_{AB}\chi_B - 3\chi_{AB}^2\chi_B - 9\chi_A\chi_B^2 + 3\chi_{AB}\chi_B^2 - \chi_B^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_2 = -9\chi_A^3 - 33\chi_A^2\chi_{AB} + 21\chi_A\chi_{AB}^2 - 3\chi_{AB}^3 - 9\chi_A^2\chi_B - \\ - 54\chi_A\chi_{AB}\chi_B + 15\chi_{AB}^2\chi_B + 9\chi_A\chi_B^2 - 21\chi_{AB}\chi_B^2 + 9\chi_B^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_3 = 18\chi_A^2\chi_{AB} - 12\chi_A\chi_{AB}^2 + 2\chi_{AB}^3 + \\ + 36\chi_A\chi_{AB}\chi_B - 12\chi_{AB}^2\chi_B + 18\chi_{AB}\chi_B^2, \end{aligned}$$

один из корней которого определяет критический параметр ψ_B^{cr} .

На рис. 16 приведен ряд графиков функции $S_p(\psi_B)$ для нескольких энергий χ_A . Все графики имеют корень вблизи единицы, причем при $\chi_B = 0$ этот корень равен единице точно, в данном случае степень уравнения (Б3) может быть понижена.

Наличие других корней уравнения (Б3) зависит от значения χ_A . Если χ_A достаточно велико (кривые 0,5, 0,7 на рис. 16), то у уравнения $S_p(\psi_B) = 0$ нет других корней. Если χ_A достаточно мало (кривые 0,15, 0,3 на рис. 16), появляются два нетривиальных корня уравнения (Б3). Однако левый корень не реалистичен (например, соответствует $\phi_p < 0$), поэтому критическое значение ψ_B^{cr} всегда определяется средним корнем (светлые точки на рис. 16). Наконец, при $\chi_A = 7/18 \approx 0.389$ кривая $S_p(\psi_B)$ только касается оси абсцисс, т.е. эта энергия является пределом, где возможно существование микрофаз.

Критическое значение ψ_B^{cr} позволяет рассчитать по формуле (Б2) критическую плотность ϕ_p^{cr} и вычислить из уравнения (32) критическую концентрацию Φ_B^{cr} (рис. 12). Например, при $\chi_A = 7/18$ имеем $\psi_B = 1/9 \approx 0.111$, $\phi_p = 31/112 \approx 0.277$ и $\Phi_B \approx 0.0288$. Указанные значения определяют положение конечных точек штриховых линий на рис. 12.

Подчеркнем, что приведенные конкретные значения рассчитаны для энергий $\chi_{AB} = 3.5$ и $\chi_B = 0$. В общем случае для вычисления критического значения надо использовать формулу Кардано

$$\psi_B^{cr} = \frac{E_2 + 2\sqrt{E_2^2 - 3E_1E_3}\cos\frac{\arccos(F) + \pi}{3}}{-3E_3} \quad (\text{Б4})$$

$$F = \frac{D(\chi_A - \chi_B) \times 3^{3/2}}{(3\chi_A^2 - 4\chi_A\chi_{AB} + \chi_{AB}^2 - 6\chi_A\chi_B - 4\chi_{AB}\chi_B + 3\chi_B^2)^{3/2}},$$

где D дано выражением (42), а появление аргумента π в формуле (Б4) связано с поиском среднего (второго по счету) корня (рис. 16).

Для определения другой характерной точки $\bar{\Phi}_B$, в которой бинодаль пересекает ось абсцисс, возможны два варианта (рис. 10в, 10г).

При достаточно больших энергиях χ_A (рис. 10в) эта величина является решением уравнения (46) при условиях $\psi_B = \Phi_B$ и $\phi_p = 0$. При небольших значениях χ_A (рис. 10г) величина $\bar{\Phi}_B$ дает решение системы уравнений (47) при условиях $\psi_B^I = \Phi_B$ и $\phi_p^I = 0$. Если присутствует только одно решение, оно и определяет величину $\bar{\Phi}_B$ (рис. 10б). При наличии обоих решений (рис. 10в, 10г) в качестве $\bar{\Phi}_B$ надо выбрать меньшее из них.

После некоторых преобразований уравнение (46) при условии $\psi_B = \Phi_B$ сводится к квадратному уравнению

$$D\Phi_B^2 - (D - 2(\chi_A - \chi_B))\Phi_B + (1 - 2\chi_A) = 0, \quad (\text{Б5})$$

где константа D дана выражением (42). Один из двух корней уравнения (Б5) порядка единицы, поэтому в силу принятого нами условия $\Phi_B < \Phi_A$ значение $\bar{\Phi}_B$ определяет другой корень, принимающий значения вблизи нуля.

Если энергия $\chi_A > 0.5$, величина $\bar{\Phi}_B < 0$, поэтому соответствующие бинодали (Φ_B , ϕ_p) отсекают ненулевое значение ϕ_p при концентрации $\Phi_B = 0$ (кривые $\chi_A = 0.7, 1.0$ на рис. 8а). При энергии $\chi_A = 0.5$ свободный член уравнения (Б5) равен нулю, откуда $\bar{\Phi}_B = 0$ в соответствии с рис. 8а. При $\chi_A < 0.5$ величина $\bar{\Phi}_B > 0$, а бинодаль лежит правее начала координат, как, например, кривая $\chi_A = 0.4$ на рис. 8а.

Решение системы уравнений (47) также может определять концентрацию $\bar{\Phi}_B$. В этом случае система (47) сводится к виду

$$\begin{aligned} \mu_A(\psi_B^{\text{II}}, \Phi_B) - \mu_A^{out}(\Phi_B) &= 0 \\ \mu_p(\psi_B^{\text{II}}, \Phi_B) - \mu_p^{out}(\Phi_B) &= 0, \end{aligned} \quad (\text{Б6})$$

где $\mu_p^{out}(\Phi_B) = \chi_A - 1 - \Phi_B(\chi_A - \chi_B + \chi_{AB}(1 - \Phi_B))$ задает нулевой уровень (вне щетки) химического потенциала полимера.

Система двух уравнений (Б6) записана относительно двух переменных ψ_B^{II} и Φ_B . К сожалению, “расцепить” эти переменные нам не удалось, но система (Б6) легко решается численно, например,

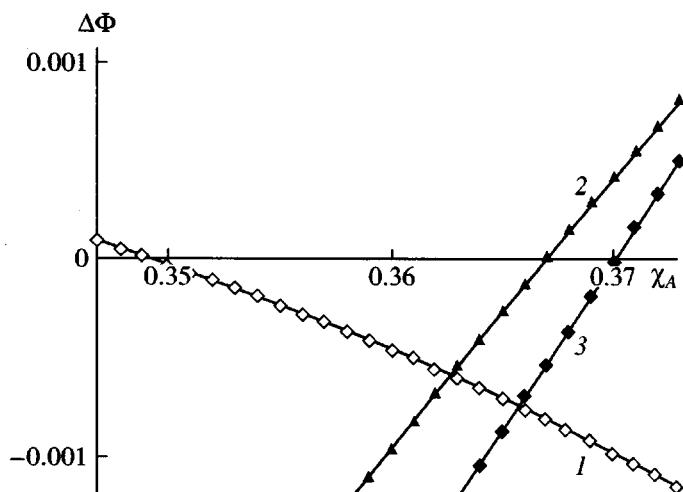


Рис. 17. Зависимость соотношения между особыми концентрациями Φ_B от энергии χ_A при $\chi_B = 0$ и $\chi_{AB} = 3.5$. $\Delta\Phi_1 = \bar{\Phi}_{B2} - \Phi_B^*$ (1), $\Delta\Phi_2 = \bar{\Phi}_{B2} - \bar{\Phi}_{B1}$ (2) и $\Delta\Phi_3 = \Phi_B^{cr} - \bar{\Phi}_{B1}$ (3). Точки на кривых соответствуют вычисленным значениям с шагом $\Delta\chi_A = 0.001$.

методом Ньютона. Вторая часть решения ψ_B^{II} задает параметры системы на верхней ветви бинодали при концентрации $\bar{\Phi}_{B2}$, и нам в дальнейшем не понадобится.

На рис. 17 приведено соотношение между введенными в данной работе концентрациями. Если концентрация $\bar{\Phi}_{B2}$ оказывается больше Φ_B^* , она всегда задает истинное значение $\bar{\Phi}_B$. Кривая 1 связана с изменением величины $(\Phi_B^* - \bar{\Phi}_{B2})$ при разных энергиях χ_A . При $\chi_A > \chi_A^{(1)}$ нижняя ветвь бинодали целиком лежит левее особой точки Φ_B^* .

Кривая 2 показывает значение разности $(\bar{\Phi}_{B2} - \bar{\Phi}_{B1})$, откуда легко определить величину $\chi_A^{(2)} \approx 0.367$, при которой обе концентрации совпадают. При $\chi_A < \chi_A^{(2)}$ имеем $\bar{\Phi}_B = \bar{\Phi}_{B2}$, а при $\chi_A > \chi_A^{(2)}$ имеем $\bar{\Phi}_B = \bar{\Phi}_{B1}$. Эта величина определяет появление тройной точки, т.е. одну из концевых точек сплошной линии на рис. 12 и излом штрихпунктирной линии на рис. 12а.

Отметим еще, что кривая 3 на рис. 17 показывает величину $(\Phi_B^{cr} - \bar{\Phi}_{B1})$. Пересечение нуля,

происходящее при энергии $\chi_A^{(3)} \approx 0.370$, означает, что при энергиях $\chi_A > \chi_A^{(3)}$ "ключ" на бинодали выступает левее критической точки, как на кривой $\chi_A = 0.375$ рис. 11а. Но есть узкий диапазон $\chi_A^{(2)} < \chi_A < \chi_A^{(3)}$, где ключ еще существует, но выдается влево не дальше критической точки (кривая $\chi_A = 0.368$ на рис. 11а). При $\chi_A = \chi_A^{(3)}$ обе критических концентрации на бинодали совпадают (см. рис. 10в, а также график $\chi_A = 0.37$ на рис. 11а). При этом значении пересекаются штриховая и штрихпунктирная линии на рис. 12а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. // Polymer at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
2. Halperin A., Tirrel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
3. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
4. Alexander S. // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 977.
5. De Gennes P.-G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
6. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
7. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
8. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 413.
9. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
10. Жулина Е.Б., Прямыцын В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
11. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
12. Wagner M., Brochard-Wyart F., Hervet H., de Gennes P.-G. // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. № 7. P. 621.
13. Borisov O.V., Halperin A. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 5097.
14. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 8. С. 1384.
15. Misra S., Mattice W.I., Napper D.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 24. P. 7090.

16. *Pryamitsyn V.A., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 25. P. 8261.
17. *Flory P.J.* // *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
18. *Lai P.Y., Halperin A.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 24. P. 6693.
19. *Marko J.F.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 2. P. 313.
20. *Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 1256.
21. *Lyatskaya Yu., Balazs A.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 24. P. 7588.
22. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Zhulina E.B.* // *Macromol. Theory Simul.* 2000. V. 9. № 1. P. 47.
23. *Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fleer G.J., Zhulina E.B.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 3. P. 1072.
24. *Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 12. P. 4739; № 18. P. 7166.
25. *Tompa H.* // *Polymer Solutions*. London: Butterworths Scientific Publ., 1956.
26. *Bailey F.E., jr., Koleske J.V.* // *Poly(ethylene oxide)*. New York: Acad. Press, 1976.
27. *Bailey F.E., jr., Koleske J.V.* // *Alkylene Oxides and Their Polymers*. New York: Marcel Dekker, 1991.
28. *Harris J.M.* // *Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*. New York: Plenum Press, 1992.
29. *Spitzer M., Sabadini F., Loh W.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2002. V. 13. P. 7 (available at <http://jbcs.sbj.org.br>).
30. *Spitzer M., Sabadini F., Loh W.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. № 48. P. 12448.
31. *Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. V. 90. № 4. P. 889.
32. *Амосков В.М., Прямыцын В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 7. С. 1198.
33. *Amoskov V.M., Pryamitsyn V.A.* // *Macromol. Theory Simul.* 2003. V. 12. № 4. P. 105.
34. *Ross R., Pincus P.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 5. P. 1503.
35. *Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 17. P. 4795.
36. *Pickett G.T., Witten T.A.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4569.
37. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
38. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A., Polotzkij A.A.* // *Macromol. Theory Simul.* 1996. V. 5. № 2. P. 215.
39. *Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A.* // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 151.
40. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 11. P. 3720.
41. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.I., Polotsky A.A.* // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1998. V. 8. № 1–2. P. 179.
42. *Klushin L.I., Birshtein T.M., Mercurieva A.A.* // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7. № 5. P. 483.
43. *Birshtein T.M., Amoskov V.M.* // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 2000. V. 10. № 1–2. P. 159.
44. *Амосков В.М., Бирштейн Т.М.* // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
45. *De Gennes P.-G.* // *C.R. Acad. Sci. Paris II*. 1991. V. 313. P. 1117.

Polymer Brushes in a Multicomponent Solvent

T. M. Birshtein, V. M. Amoskov, A. A. Merkur'eva, D. K. Belyaev, and P. A. Yakovlev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The self-consistent field theory was developed, which made it possible to study the characteristics of a planar polymer brush in a multicomponent solvent with interacting components. It was shown that the thermodynamic theory of the brush is based on the thermodynamics of a polymer solution in the multicomponent solvent. The solution is separated by a virtual semipermeable membrane from the external solvent and occurs in equilibrium with it in terms of the solvent composition. The phase diagrams of the base system in question were constructed and analyzed for the case of a binary solvent with partially miscible components. The phase diagrams obtained were used for a schematic analysis of the structure of the polymer brush in such a binary solvent.